Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

174. BAND, 3. HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 6. APRIL 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 174 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Becker, A., Elatographie. Eine spezielle Art der Papierchromatographie. Mit 7 Textabbildungen 161

Helbig, W., Beitrag zur potentiometrischen Uranbestimmung. Mit 3 Textabbildungen 169

Pilleri, R., und M. Vietti-Michelina, Gaschromatographische Analyse von Pyridin-Nicotinmischungen. Mit 1 Textabbildung 172

Lieser, K. H., und H. Schroeder, Extraktionsmethode zur raschen Trennung und quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Eisen(II) und Eisen(III). Mit 2 Textabbildungen 174

Kapoor, U., and H. L. Nigam, Studies on Adsorption Indicators. I. Fluorescein Dyes in Argentometric Titrations 179

Kapoor, U., and H. L. Nigam, Studies on Adsorption Indicators. II. Succinyl Fluorescein Dyes in Argentometric Titrations 186

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Pharma-Departement der CIBA A.G., Basel, Analytische Abteilung

Elatographie

Eine spezielle Art der Papierchromatographie

Von

A. Becker

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. November 1959)

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß eine universell brauchbare Methode im Verlaufe ihrer Anwendung Anreiz zu allen erdenklichen Umwandlungen und Verfeinerungen bietet. Am eindrücklichsten kann diese Tatsache bei der Papierchromatographie verfolgt werden. Immer neue Vorschläge werden bekannt gegeben.

Bei all den vielen Neuerungen ist in zunehmendem Maße die Tendenz zu erkennen, die Trennvorgänge zu beschleunigen. Auch bei der neu entwickelten Elatographie erscheint der Zeitgewinn von ganz besonderem Interesse. Außerdem werden keine besonderen Apparaturen benötigt. Gearbeitet wird mit Papiergrößen von nur etwa 10×20 cm, was eine enorme Platzersparnis bedeutet. Als Kennzeichen des neuen Verfahrens wollen wir folgende Punkte erwähnen:

1. Bei der Elatographie werden nicht die Substanzen selbst, sondern deren Reaktionsprodukte getrennt.

2. Die oder der Reaktionspartner befinden sich im Fließmittel oder auf dem Papier.

3. Die Imprägnierung des Papiers mit dem Reaktionspartner geschieht im allgemeinen in Form eines oder mehrerer Querstreifen (Barrieren).

4. Die Barriere hat in vielen Fällen die Aufgabe, störende Stoffe zu blockieren.

5. Alle bisher mit dieser Methode durchgeführten Trennungen überschreiten die Zeitdauer von 1 Std nicht. Normalerweise beträgt der Zeitaufwand 15—30 min.

6. Eine Sättigung der Atmosphäre im Elatographiergefäß mit dem Dampf des Fließmittels ist normalerweise nicht notwendig.

7. Entstehung des Reaktionsproduktes und Trennung bilden meist eine unmittelbare Folge (Gleichzeitigkeit des chemischen und physikalischen Vorganges).

Wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, legten wir bei der Suche nach einem speziellen Verfahren besonderen Wert auf Verkürzung der

Laufzeiten und Einsparung an Raum. Als Vorläufer der Elatographie kann folgende Methodik angesehen werden:

Ein absteigendes Papierchromatogramm wird von heißen Lösungsmitteldämpfen überströmt. Dies führt zu einer Differentialchromatographie, wobei das Fließmittel in bezug auf die Zusammensetzung einer dauernden Änderung unterworfen wird. Zu diesem Zwecke bringen wir in einem Glasrohr ein Gefäß mit dem Fließmittel an. In dieses wird der Papierstreifen mit den zu trennenden Substanzen eingehängt. Von oben her wird der Lösungsmitteldampf eingeblasen. (Siehe Abb. 1).

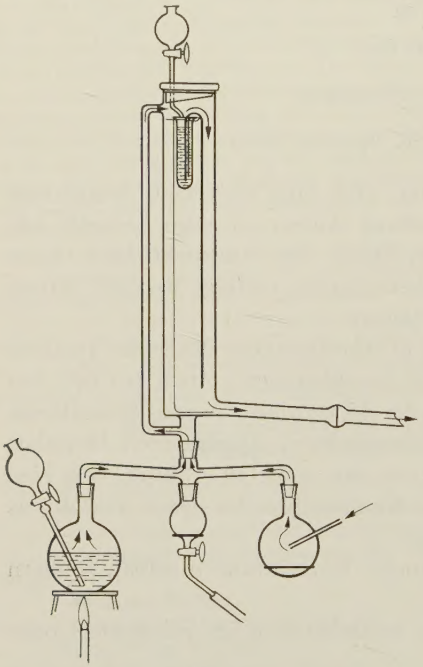


Abb. 1
Apparat zu einer Differentialchromatographie

Wir haben mit dieser Anordnung sehr schnelle Trennungen erzielen können. So wurden z. B. Sulfonamide in 15 min getrennt, was bei der normalen Papierchromatographie etwa 10 Std braucht. Als Fließmittel diente z. B. eine Mischung 2 n Salzsäure-Methanol (10:90) und als Dampf Methanol oder Methanol-Äther (90:10).

Wir haben diese Methode nicht weiter verfolgt, weil sie nicht alle Anforderungen erfüllt, die wir an ein schnelles Verfahren stellen. Auch bringt sie keinen Fortschritt in bezug auf Platzersparnis. Das Verfahren ist nur dann interessant, wenn man eine ganze Reihe solcher Apparaturen im Betrieb halten kann. Das dauernde Wechseln von Destillationskolben mit Fließmitteln ist aber umständlich. Außerdem stellt sich das Verfahren bei wertvollen Lösungsmitteln sehr teuer.

Wenn es sich jedoch darum handelt, routinemäßig immer die gleichen Trennungen in größerer Zahl durchzuführen, ist dieses Verfahren bei billigen Lösungsmitteln sicher interessant. Es könnte in diesem Falle auch eine weitgehende Automation erfolgen.

Als Ausgangspunkt der Elatographie können folgende Gedanken angesehen werden:

Bei der Trennung eines Hauptproduktes von Nebenprodukten, die meist in geringerer Konzentration vorliegen, wäre es in vielen Fällen von Vorteil, wenn man das Hauptprodukt an einem beliebigen Ort fest fixieren könnte. Wir beschäftigten uns beispielsweise mit dem schwierigen Problem, Hydrazinderivate von freiem Hydrazin zu trennen. Bei der normalen Papierchromatographie ist der Nachweis von kleinen Mengen freiem Hydrazin schon aus dem Grunde schwierig, weil sich Hydrazin bei längeren Laufzeiten leicht zersetzt. In der Literatur werden z. B. von F. H. Pollard u. A. I. Banister[3] ziemlich komplizierte Vorbereitungen des Papiers beschrieben, um Hydrazine

und Hydroxylamine papierchromatographisch von anderen Stoffen trennen zu können.

Es war uns nun bekannt, daß Hydrazinderivate, wie z. B. Apresolin (1-Hydrazinophthalazin-HCl) und Nepresol (1,4-Dihydrazinophthalazin-H_2SO_4), mit Ammoniummolybdat schwerlösliche Verbindungen eingehen, während das freie Hydrazin das Ammoniummolybdat zu Molybdänblau reduziert. Damit konnte die eingangs erwähnte Forderung erfüllt werden, das Hauptprodukt am Startpunkt festzuhalten. Von dieser Basis aus entstand die Elatographie.

Wir haben ein Stück Filtrierpapier mit einer wäßrig gesättigten Lösung von Ammoniummolybdat imprägniert und getrocknet. Das Gemisch von Hydrazinderivat und Hydrazin wird aufgetropft, wobei sich sofort ein brauner Fleck des Hydrazinderivatkomplexes bildet. Stellt man nun das Papier in das Fließmittel (eine gesättigte wäßrige Ammoniummolybdatlösung), so wird das von dem freien Hydrazin gebildete Molybdänblau vom Komplex getrennt und wandert nach oben. Es wird vom Fließmittel aus dem Komplex herauseluiert. Aus diesem Grunde auch der Name Elatographie.

Wie aus den nachfolgenden Beispielen hervorgeht, weichen viele Elatogramme von dem geschilderten Grundversuch ab.

Als charakteristisch bleibt die Forderung, daß die Trennungen mit Hilfssubstanzen durchgeführt werden, die meist in Form von Barrieren aufgetragen werden.

Aus der gegebenen Erklärung ersieht man, daß zur Durchführung der Elatogramme mehr Verständnis über den Chemismus der zu trennenden Substanzgemische erforderlich ist als bei der normalen Papierchromatographie. Andererseits bietet aber die Wahl eines geeigneten Reaktionspartners außerordentlich viele neue Trennungsmöglichkeiten. Die kurzen Laufzeiten sind bei der Bearbeitung von empfindlichen Substanzen von Wichtigkeit. Außerdem kann das empfindliche Produkt in eine andere Verbindung übergeführt und so geschützt werden.

Es gibt Beispiele, bei denen eine Trennung gar nicht nötig wäre. Dies ist dann der Fall, wenn eine Verunreinigung oder ein Zersetzungsprodukt neben einem bekannten Produkt nachgewiesen werden soll und letzteres den Nachweis nicht stört. Als Beispiel hierfür sei die Bestimmung von Methyltestosteron in 1-Dehydromethyltestosteron erwähnt. Nur die Verunreinigung, das Methyltestosteron, ist auf dem Elatogramm sichtbar, während sich das 1-Dehydromethyltestosteron indifferent verhält (siehe Beispiel Nr. 4).

Ob die beiden Substanzen tatsächlich getrennt werden, was hier allerdings der Fall ist, wäre in solchen Fällen nicht vom Belang. Die Elatographie könnte dann als eine besondere Art der Feiglschen[2] Tüpfelanalysen angesehen werden.

Es ist leicht einzusehen, daß mit Hilfe der elatographischen Methode auch leichtflüchtige Verbindungen getrennt werden können, ohne daß zuerst ein Reaktionsprodukt speziell hergestellt werden müßte, was außerdem in vielen Fällen eine Reinigung des Substanzgemisches bedeuten würde.

In der Literatur[1] ist uns eine Arbeit bekannt, die zum Teil auf ähnlichen Prinzipien beruht. Es wird die papierchromatographische Trennung von Aminosäuren beschrieben und deren Nachweis mit Ninhydrin. Die Autoren sind bestrebt, die Ninhydrinreaktion zu verbessern und die α-Aminosäuren in bezug auf diese Farbreaktion zu blockieren. Dies wird erreicht, indem ein Teil des Papiers vor der Entwicklung mit feingepulvertem basischem Kupfercarbonat bestäubt wird. Diese Maßnahme gleicht der Herstellung unserer Barrieren. Nach der Entwicklung des Chromatogrammes erscheinen bei der Reaktion mit Ninhydrin nur noch diejenigen Verbindungen, die keine Kupferkomplexe gebildet haben, wie z. B. Taurin und γ-Aminobuttersäure.

Wie man erkennt, ist die Methode nur sehr entfernt mit der Elatographie vergleichbar. Das basische Kupfercarbonat ändert an der Substanztrennung als solcher in dem beschriebenen System nichts. Auch ohne dieses Reagens sind R_f-Wert und Laufzeit in bezug auf die nachzuweisenden Verbindungen dieselben.

Beispiele

1. Trennung von Anilin und p-Toluidin

Reagentien. Kaliumbromid: Bei 20° C wäßrig gesättigte Lösung; G-Salz: Bei 20° C wäßrig gesättigte Lösung von 2-naphthol-6,8-disulfosaurem Natrium; Natriumnitrit: Bei 20° C gesättigte methanolische Lösung.

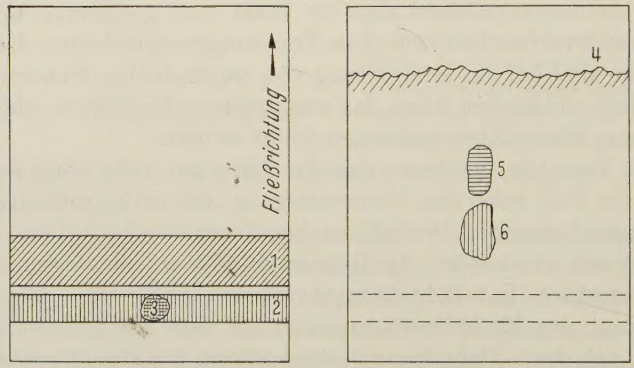


Abb. 2. Trennung von Anilin und p-Toluidin. A Vorbereitung des Papiers, B Chromatogramm nach durchgeführter Trennung. *1* KBr-Streifen (2—3 cm); *2* G-Salz/$NaNO_2$-Streifen (0,5—1 cm); *3* Ort des Auftropfens; *4* Lösungsmittelfront; *5* Anilin (gelb); *6* p-Toluidin (orangerot)

Bei diesen sowie in den folgenden Beispielen erwähnten Reagentien soll es sich um analysenreine Präparate handeln.

Ausführung. Whatman-Papier Nr. 3 wird zunächst mit der KBr-Lösung streifenförmig überzogen. Dazu kann eine Pipette oder ein ausgezogenes Glasröhrchen benutzt werden (siehe Abb. 2 A).

Unterhalb dieser Imprägnierung bringt man einen G-Salzstreifen an. Nach Auftragen der Lösungen trocknet man bei 100° C. Solche Papiere können auf Vorrat hergestellt werden. Vor Gebrauch wird der G-Salzstreifen mit einer methanolischen gesättigten $NaNO_2$-Lösung überzogen und an der Luft getrocknet. Das zu trennende Amingemisch wird in ungefähr 2 ml Methanol gelöst und mit etwa 5 ml 2 n Essigsäure versetzt. Es wird so viel dieser Lösung aufgetropft, daß sich 2,5—5 μg Amingemisch auf dem Papier befinden. Als Fließmittel dient eine Mischung von 2 n Na_2CO_3-Lösung und konz. Ammoniak (1:1), die man mit KBr sättigt.

Es lassen sich noch 0,5 μg Anilin oder 0,5 μg Toluidin nachweisen (Abb. 2 B).

2. Trennung von 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Säure) von 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (G-Säure)

Als Barriere dient p-Nitranilin, das als 1%ige Lösung in Methanol aufgetragen wird. Nach Trocknung an der Luft wird der Streifen mit $NaNO_2$ (in Methanol gesättigt) überzogen. Das Gemisch von G- und R-Säure (oder deren Alkalisalze) löst man in 2 n Essigsäure und tropft auf die Barriere auf. Die angewandte Menge soll 100 μg betragen.

Als Fließmittel verwendet man ein Gemisch von 45 ml 2 n Ammoniak und 5 ml 2 n Na_2CO_3-Lösung.

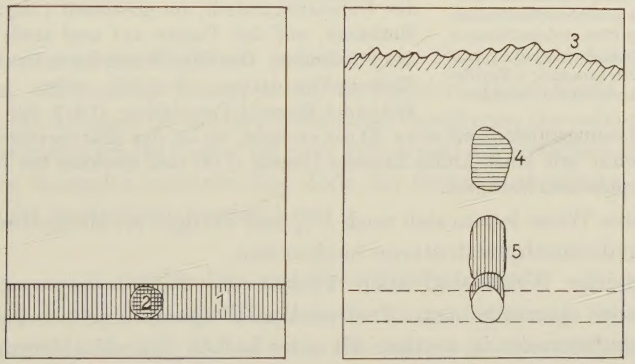


Abb. 3. Trennung von R-Säure und G-Säure. A Vorbereitung des Papiers, B Chromatogramm nach durchgeführter Trennung. *1* p-Nitranilin/$NaNO_2$-Streifen (~1 cm); *2* Aufgetropftes Gemisch G-Säure und R-Säure; *3* Lösungsmittelfront; *4* G-Salz (orange); *5* R-Salz (violett)

Es können auf diese Weise leicht 1% G-Säure in R-Säure nachgewiesen werden, also 1 μg G-Säure in 100 μg R-Säure (Abb. 3). Auf gleiche Weise läßt sich auch 1% R-Säure in G-Säure nachweisen.

3. Nachweis von p-Phenetidin, p-Aminophenolsulfosäure und p-Aminophenol in p-Phenetidinsulfosäure. (1-Amino-4-äthoxy-2-sulfosäure)

Als Barriere dient Neville-Winter-Säure, aufgetragen als 5%ige Lösung in Methanol. Nach dem Trocknen wird der Streifen mit einer methanolischen Natriumnitritlösung überzogen. Hierzu verwendet man eine gesättigte Lösung, die mit Methanol 1:5 verdünnt wird.

Auf die so vorbereitete Barriere werden 200 μg Gemisch aufgetragen, gelöst in Methanol-, 2 n Essigsäure (1:1).

Nach dem Auftropfen stellt man das Papier ins Fließmittel, das aus 2 n Ammoniak mit einem Gehalt von 2% Soda besteht.

Es können noch je 1 μg p-Aminophenol, p-Phenetidin und p-Aminophenolsulfosäure nachgewiesen werden (Abb. 4).

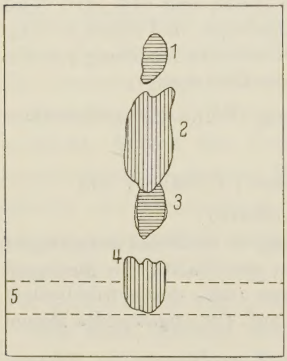
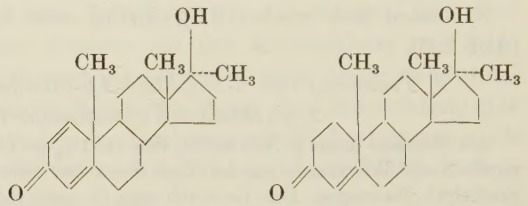


Abb. 4. Nachweis von p-Phenetidin, p-Amidophenolsulfosäure und p-Aminophenol in p-Phenetidinsulfosäure. *1* p-Aminophenolsulfosäure (blau); *2* p-Phenetidinsulfosäure (rot); *3* p-Aminophenol (blau) *4* p-Phenetidin (orange); *5* Neville-Winter-Säure/$NaNO_2$-Streifen

4. Nachweis von Methyltestosteron in 1-Dehydromethyltestosteron

1-Dehydromethyltestosteron *Methyltestosteron*



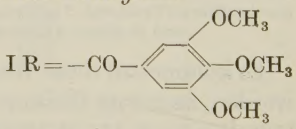
Whatman-Papier Nr. 3 wird durch eine Lösung von 10 Vol-% Anilin in Eisessig gezogen und bei 100°C getrocknet, bis das Papier eine gelblichgrüne Färbung angenommen hat (keine Bräunung). Man trägt das Substanzgemisch, im gesamten 1 mg, gelöst in Methanol, auf das Papier auf und stellt dieses in das Fließmittel. Das Fließmittel kann aus Methanol-Eisessig-Petroläther (6:2:92) oder n-Butanol-Methanol-Eisessig-Petroläther (15:2:92) bestehen. Hat die Lösungsmittelfront etwa 20 cm erreicht, so ist das Elatogramm beendet. Man besprüht mit einer Anilin-Eisessig-Lösung (1:9) und trocknet bei 100°C. Die Flecken erscheinen braunrot.

Auf diese Weise lassen sich noch 1% und weniger an Methyltestosteron in 1-Dehydromethyltestosteron nachweisen.

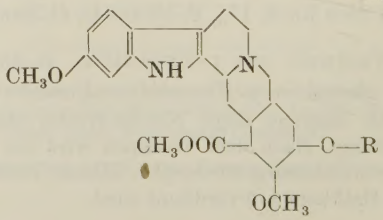
Auf gleiche Weise sind auch *Testosteron*, *Testosteronpropionat* und *Progesteron* einerseits von *Prednisolon*, *Pregnenolon* und *1-Dehydrocortison* andererseits in weniger als einer halben Stunde abtrennbar.

5. Trennung von Reserpin und Reserpsäure-Methylester

I Reserpin



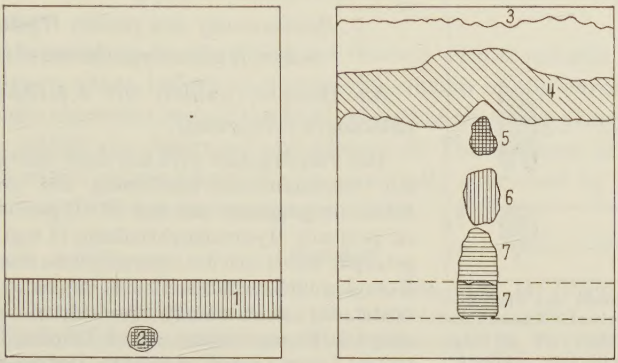
II Reserpsäuremethylester II R = H



Das Filtrierpapier wird mit einer Barriere von gesättigter NaCl- und nach Trocknung von 3%iger alkoholischer Bromphenolblaulösung versehen (Abb. 5A).

Unterhalb der Imprägnierung tropft man 50 μg Substanzgemisch auf und stellt das Papier in n Essigsäure.

Nach etwa 15 min ist die Trennung beendet (Abb. 5B).



A B

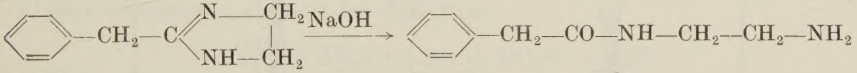
Abb. 5. Trennung von Reserpin und Reserpsäuremethylester, A Vorbereitetes Papier, B Chromatogramm nach durchgeführter Trennung. *1* Bromphenolblau-NaCl-Streifen (~1 cm); *2* Ort des Auftropfens; *3* Lösungsmittelfront; *4* Bromphenolblau; *5* nur im UV sichtbar; *6* Reserpsäuremethylester; *7* Reserpin

Der Reserpsäuremethylester wandert als Bromphenolblaukomplex nach oben, während das Reserpin auf der Barriere fixiert bleibt. Dies ist wiederum ein Beispiel im Sinne des eingangs erwähnten Grundversuches.

Der Reserpsäuremethylester ist zum Teil direkt als Komplex sichtbar. Vor diesem Komplex entsteht eine Zone der freien Verbindung, die nur im UV-Licht beobachtet werden kann.

6. Imidazoline und deren Spaltprodukte

Imidazoline reagieren mit Alkali unter Ringaufspaltung. So entsteht aus *2-Benzyl-imidazolin (Priscol)* das Phenylacet-γ-amino-äthylamid.



Der Nachweis des Spaltproduktes erfolgt auf elatographischem Wege sehr rasch.

Reagentien. 20 g NaH_2PO_4 (zur Analyse) in 100 ml wäßriger Lösung; 4 g Chinon (zur Analyse) in 100 ml methanolischer Lösung.

Ausführung. Das Filtrierpapier wird mit einem Streifen der NaH_2PO_4-Lösung versehen und bei 100° C getrocknet. Auf dem Streifen bringt man 1 mg des auf das Spaltprodukt zu prüfenden Imidazolins auf. Nach Trocknung überzieht man den Streifen mit der Chinonlösung, bringt das Papier während 5 min in einen Trockenschrank von 90° C und stellt dann in das Fließmittel, das aus einer 10%igen wäßrigen

NaH_2PO_4-Lösung besteht. Das Spaltprodukt ist als rotvioletter Fleck sichtbar. Es können 10 μg, d. h. 1% Spaltprodukt nachgewiesen werden.

Das Priscol kann durch Besprühen mit wäßriger $K[BiJ_4]$-Lösung (Dragendorff-Reagens) sichtbar gemacht werden (siehe Abb. 6).

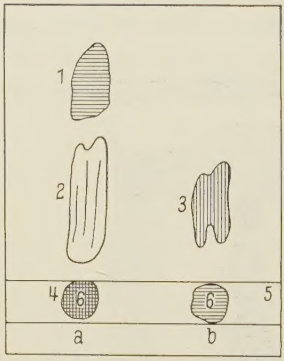


Abb. 6. Nachweis des Spaltproduktes von Priscol. *1* Priscol, erst nach Besprühen mit $K[BiJ_4]$ sichtbar; *2* hellbraune Schlieren; *3* violetter Fleck des Spaltproduktes; *4* hellbrauner Fleck, bleibt bestehen; *5* NaH_2PO_4/Chinon-Streifen; *6* Ort des Auftropfens; a Priscol ohne Spaltprodukt; b Spaltprodukt

7. Bestimmung von freiem Hydrazin neben Hydrazinphthalazinen

Als Beispiel wählen wir *1,4-Dihydrazinophthalazin (Nepresol).*

Das Filtrierpapier wird mit einer wäßrig gesättigten Ammoniummolybdatlösung auf der ganzen Fläche imprägniert und bei 100° C getrocknet. Das zu prüfende Hydrazinophthalazin (2 mg) wird aufgetropft, wobei sich der schwerlösliche dunkelbraune Komplex bildet. Man stellt das Papier in das Fließmittel, das aus einer wäßrig gesättigten Ammoniummolybdatlösung besteht, der 2 Tropfen Eisessig je 100 ml Lösung zugefügt werden. Das freie Hydrazin bildet Molybdänblau, das nach oben wandert. Es läßt sich so leicht 1% freies Hydrazin nachweisen.

Will man kleinere Mengen bestimmen, dann kann man mehrere Tropfen Prüfsubstanz hintereinander auftragen (siehe Abb. 7).

Die obigen Beispiele geben einen Einblick in die Methodik der Elatographie. Es besteht gute Aussicht, dieses Gebiet weiter auszubauen. Die Kombination mit der Elektrophorese und die Anwendung erhöhter Tem-

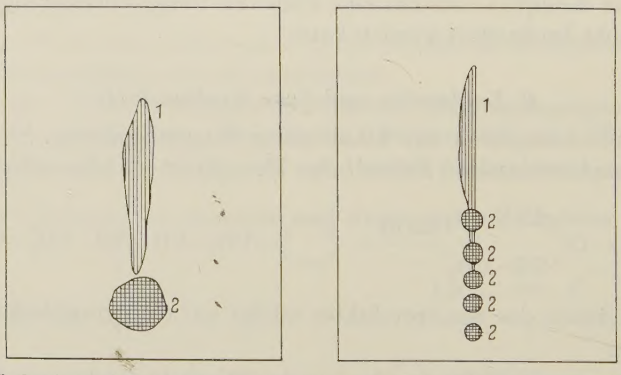


Abb. 7. Nachweis von freiem Hydrazin neben Nepresol. *1* Molybdänblau; *2* Molybdatkomplex (dunkelbraun)

peraturen dürfte viele weitere Möglichkeiten öffnen. Als Barrieren sind besonders Indicatorfarbstoffe sowie Metallkomplexverbindungen für außerordentlich viele Verbindungen universell brauchbar.

Für das Zustandekommen dieser Arbeit war die Mithilfe der Herren Fritz Ehinger u. Paul Bühler äußerst wertvoll. Für ihren Einsatz möchte ich hier meinen besten Dank aussprechen.

Summary

A special type of paper chromatography is described and is named elatography.

The substances to be identified are reacted with a suitable compound on the paper either before or during the elution of the chromatogram.

The main characteristic of the method is that there are always reaction products which are separated and identified. The distance travelled by the front of the mobile phase can be essentially shortened by this procedure. The result is a great economy of time.

Literatur

[1] Crumpler, H. R., u. G. E. Dent: Nature (London) **164**, 441 (1949). — [2] Feigl, F.: Qualitative Analysis by Spot Tests, New York/Amsterdam 1947. — [3] Pollard, F. H., u. A. J. Banister: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 70 (1956); vgl. diese Z. **160**, 43 (1958).

Dr. A. Becker, CIBA Aktiengesellschaft, Analytische Abteilung, Basel (Schweiz)

Aus dem Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie, Rossendorf
(Bereichsleiter: Prof. Dr.-Ing. K. Schwabe)

Beitrag zur potentiometrischen Uranbestimmung

Von

W. Helbig

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 21. November 1959)

Die Mehrzahl der bisher bekannten Verfahren zur volumetrischen Uranbestimmung, die auf der Reaktion

$$U^{4+} + 2H_2O - 2e \rightarrow UO_2^{2+} + 4H^+$$

beruhen, benutzen zur Reduktion des Uranylions in den vierwertigen Zustand Metallreduktoren. Diese Verfahren sind bequem, wenn größere Uranmengen vorliegen. Bei kleineren Einwaagen ist man gezwungen, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten, deren Nachteile hinlänglich bekannt sind. Zur Reduktion kleiner Uranmengen werden vorteilhaft Chrom(II)- bzw. Titan(III)-ionen herangezogen. Infolge der geringen Haltbarkeit solcher Lösungen müssen sie im Überschuß verwendet und vor der eigentlichen Titration muß das restliche Reduktionsmittel

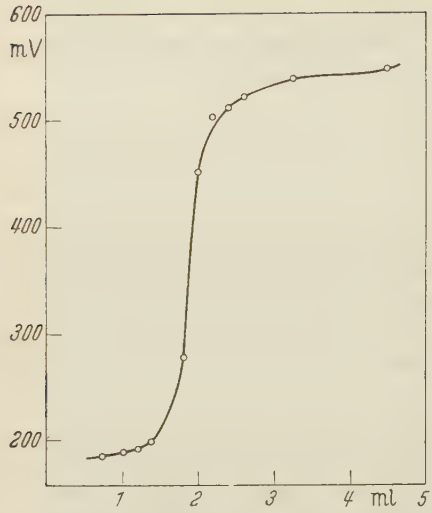


Abb. 1. Urantitration im Milligrammbereich (Titansprung). Vorgelegt: 2,634 mg Uran; gefunden: 2,624 mg Uran, titriert mit 0,05 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung

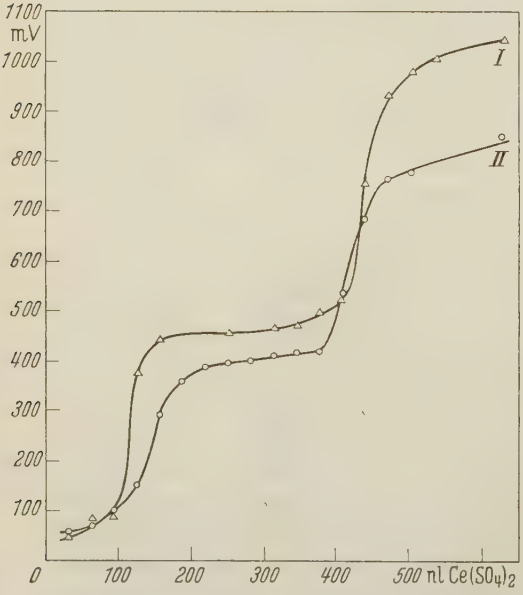


Abb. 2. Urantitration im Mikrogrammbereich. Kurve *I:* vorgelegt 1,344 μg Uran; gefunden 1,316 μg Uran; titriert mit 0,05 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Kurve *II:* vorgelegt 0,137 μg Uran; gefunden 0,148 μg Uran; titriert mit 0,005 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung

entfernt werden. Für Titrationen von Milligrammengen Uran sind solche Verfahren beschrieben[2], ebenso potentiometrische Mikrotitrationen unter Verwendung von Chrom(II)-ionen als Reduktionsmittel[1]. Im Mikrogrammbereich ist jedoch auch hier der Fehler relativ groß.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das sowohl im Milligramm-, als auch im Mikrogrammbereich gute Resultate liefert.

Methodik

Die Uranprobe wird mit einem Überschuß einer $Ti_2(SO_4)_3$-Lösung reduziert und anschließend potentiometrisch mit einer eingestellten $Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert. Man erhält zwei scharfe Potentialsprünge. Den ersten (Ti^{3+}/Ti^{4+}) nach Verbrauch des Reduktionsmittelüberschusses, während der zweite (U^{4+}/UO_2^{2+}) den Endpunkt der Titration anzeigt. Der Verbrauch an Maßlösung, als Differenz zwischen den beiden Potentialsprüngen gemessen, gibt die vorhandene Uranmenge an. Bei der Titration von Milligrammengen Uran kann nach Bestimmung des Titansprunges der Endpunkt der Titration einfacher durch Zugabe eines Tropfens einer Ferroinlösung als Redoxindicator erkannt werden.

Bei den angeführten Ultramikrotitrationen werden jedoch zweckmäßig beide

Sprünge potentiometrisch registriert, da sich infolge der kleinen Uranmengen der Indicatorfehler störend bemerkbar machen würde.

Alle Arbeiten können ohne Schutzgas durchgeführt werden. Die Abb. 1 und 2 zeigen einige Titrationskurven.

Ausführung

Apparatur

Elektroden. Als Indicatorelektrode diente ein Platindraht, als Vergleichselektrode wurde die gesättigte Kalomelelektrode verwendet, die Potentialänderungen wurden mit Hilfe einer Kompensationsschaltung unter Verwendung einer Kohlrauschwalze verfolgt.

Für die ultramikroanalytischen Untersuchungen, die je nach Uranmenge in einem Volumen von 2—8 μl durchgeführt wurden, geschah die Rührung der Proben durch Vibration der zu einer Capillare ausgezogenen Kalomelelektrode. Eine nach dem Mikrometerprinzip arbeitende Bürette gestattete Volumina von $\pm$ 3 nl abzulesen, (1 nl = 10^{-9} l). Eine spezielle Feuchtekammer verhinderte ein Verdampfen der Probe (Abb. 3).

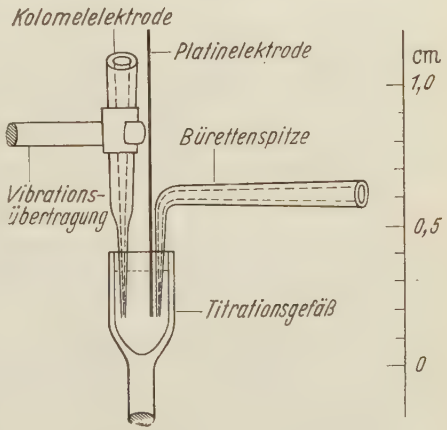


Abb. 3. Apparatur zur potentiometrischen Ultramikrotitration

Arbeitsvorschrift

Die Uranlösung, 0,005—0,001 molar, soll als Sulfat, Acetat oder Chlorid vorliegen. Sie wird etwa 1 n an H_2SO_4 gehalten und kann bis etwa 1 molar an NH_4^+, K^+, Na^+ oder Al^{3+} sein; NO_3^- und PO_4^{3-} stören. Die Probe wird unter Rühren so lange tropfenweise mit $Ti_2(SO_4)_3$-Lösung versetzt, bis ein schwach graugrüner Ton einen Titanüberschuß anzeigt. Nach kurzem Rühren kann mit einer 0,05—0,005 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert werden. Nach Registrierung des Titansprunges wird der Endpunkt gegen Ferroin ermittelt. Proben, die nur wenige Mikrogramm Uran enthalten, sind vorher auf einige Mikroliter einzudampfen.

Ergebnisse

1. Makrotitration

vorgelegt (mg U)	gefunden (mg U)	Fehler (%)	vorgelegt (mg U)	gefunden (mg U)	Fehler (%)
2,634	2,624	— 0,4	2,634	2,619	— 0,6
2,634	2,645	+ 0,4	2,634*	2,634	$\pm$ 0
2,634	2,634	$\pm$ 0			

* Mit Fremdionenzusatz: 50 mg KCl, 50 mg Na-Acetat, 50 mg NH_4-Acetat, 50 mg $Al_2(SO_4)_3$

2. Ultramikrotitration

vorgelegt (μg U)	gefunden (μg U)	Fehler (%)	vorgelegt (μg U)	gefunden (μg U)	Fehler (%)
1,289*	1,319	+ 2,3	0,130**	0,139	+ 7
1,344	1,316	− 1,5	0,130	0,121	− 7
1,456	1,436	− 1,4	0,131	0,117	− 10
1,316	1,277	− 2,3	0,137	0,148	+ 8
1,424	1,485	+ 4,0	0,132	0,151	+ 13

* Titriert mit 0,05 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung.
** Titriert mit 0,005 nCe $(SO_4)_2$-Lösung.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur potentiometrischen Uranbestimmung wird beschrieben. Unter Verwendung der ultramikroanalytischen Arbeitstechnik können noch Mikrogrammengen Uran mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Bei der Titration von Milligrammengen beträgt der durchschnittliche Fehler etwa 0,4%, bei Mengen von 1 μg ± 2%.

Literatur

[1] Allen, K. A.: Analyt. Chemistry **28**, 1144 (1956); vgl. diese Z. **155**, 376 (1957). — [2] Wahlberg, J. S., D. L. Skinner u. L. F. Rader jr.: Analyt Chemistry **29**, 954 (1957); vgl. diese Z. **160**, 297 (1958).

W. Helbig, Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie, Rossendorf über Dresden—Bad Weißer Hirsch, Postschließfach 19

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin (Italien)

Gaschromatographische Analyse von Pyridin-Nicotinmischungen

Von
Rosanna Pilleri und Maria Vietti-Michelina

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 26. November 1959)

Viele Verfasser haben sich mit der Analyse von Pyridin-Nicotinmischungen beschäftigt. Ohne vorhergehende Trennung kann Nicotin neben dem Pyridin durch Fällung bei p_H 6,8 als Pikrat erfaßt werden[3]. Meist wird aber zunächst eine Trennung durchgeführt. Sie kann durch Destillation[2], und zwar aus essigsaurer[5,7] oder mit Citrat auf p_H 3 gepufferter[1] Lösung erfolgen oder auch durch Destillation nach Oxydation des Nicotins mit Permanganat[9]. Weiter ist die Trennung durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (Petroläther für Nicotin,

Chloroform für Pyridin) empfohlen worden[4]. Nach erfolgter Trennung werden Nicotin als Silicowolframat[1,4,6,7], Pyridin ebenfalls als Silicowolframat[7] oder maßanalytisch mit Rhodanid-Kupfersulfat[5] oder schließlich colorimetrisch auf Grund der Reaktionen mit Bromcyan und β-Naphthylamin[1] oder Bromcyan und Anilin[9] bestimmt. Auch wir haben uns mit der Trennung und Bestimmung der beiden Substanzen beschäftigt und das Problem durch Verteilungschromatographie in der Dampfphase gelöst. Wir verwenden die von A. J. P. Martin u. J. Smart[8] vorgeschlagene Methode zur Bestimmung von organischen Stoffen durch Verbrennung der im Gasstrom enthaltenen Substanzen und darauffolgende Messung der sich ergebenden Kohlensäure.

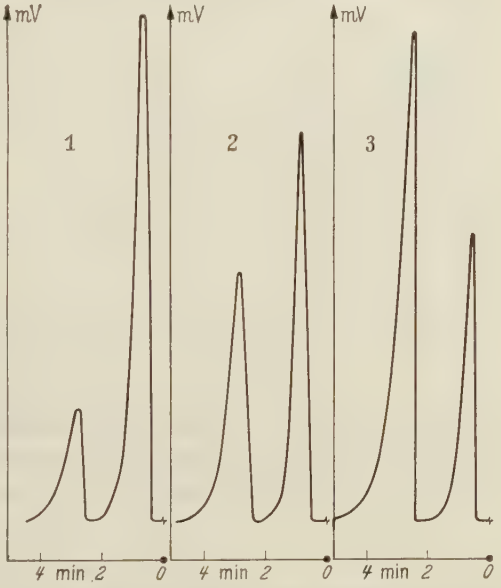


Abb. 1. Gaschromatogramme von 3 Pyridin-Nicotinmischungen deren Zusammensetzungen in der Tabelle angegeben sind

Der dazu benutzte Apparat ist der „Fractovap" mit Vorrichtung für hohe Temperaturen der Firma C. Erba, Mailand. Als Trägermaterial für die chromatographische Säule benutzen wir Celit C 22, mit Apiezon L imprägniert, und als Transportgas Stickstoff. Als Detektor dient eine Wärmeleitungszelle. Zur Analyse werden 0,01 ml der verschiedenen Mischungen eingespritzt, die chromatographische Säule wird auf 200° C und der Verbrennungsofen auf ungefähr 700° C gehalten. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs ist 1,5 l/Std.

Tabelle

		gegeben %	gefunden %
Mischung N 1	Pyridin	74,96	76,21
	Nicotin	25,04	23,79
Mischung N 2	Pyridin	49,95	51,13
	Nicotin	50,05	48,87
Mischung N 3	Pyridin	24,95	26,58
	Nicotin	75,05	73,42

Die Retentionszeiten unter diesen Bedingungen sind 20 sec für Pyridin und 140 sec für Nicotin, so daß die entsprechenden Kurven gut voneinander entfernt sind, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Aus der Tabelle erkennt man, daß die beiden Komponenten quantitativ und mit ausreichender Genauigkeit erfaßt werden.

Literatur

[1] Barta, L.: Biochem. Z. **277**, 412 (1935); vgl. diese Z. **118**, 202 (1939/40). — Barta, L., u. Z. Marschek: Biochem. Z. **293**, 118 (1937); vgl. diese Z. **124**, 453 (1942). — [2] Béguè, H.: Ann. agronom. **10**, 409 (1940); vgl. Chem. Abstr. **37**, 848 (1943). — [3] Castiglioni, A.: Atti V. Congr. Naz. Chim. **II**, 727 (1936). — [4] Frankenburg, W. G.: Science **107**, 427 (1948). — [5] Fratkin, R. L., L. P. Juravleva u. A. G. Blankštein: Sborn. Robot Klim. Otdela **88**, (1935); vgl. Chem. Abstr. **30**, 5150 (1936). — [6] Gisiger, L.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **24**, 42 (1933); vgl. diese Z. **100**, 359 (1935). — [7] Mach, F., u. F. Sindlinger: Angew. Chem. **37**, 89 (1924); vgl. diese Z. **65**, 158 (1924/25). — [8] Martin, A. J. P., u. J. Smart: Nature (London) **175**, 422 (1955). — [9] Strafford, N., u. R. T. Parry-Jones: Analyst **58**, 380 (1933); vgl. diese Z. **106**, 316 (1936).

Prof. Dr. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Aus dem Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Extraktionsmethode zur raschen Trennung und quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Eisen(II) und Eisen(III)

Von

K. H. Lieser und H. Schroeder

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. November 1959)

Für die Untersuchung des homogenen und heterogenen Isotopenaustausches Fe^{II}/Fe^{III} wurde eine Methode benötigt, die eine rasche Trennung kleiner Mengen Fe^{II} und Fe^{III} gestattete, ohne daß während der Trennung ein Isotopenaustausch stattfand.

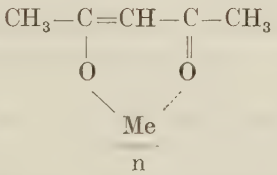
In der Literatur sind einige Verfahren zur Trennung größerer Mengen Fe^{II} und Fe^{III} beschrieben. Diese Verfahren lassen sich jedoch nicht ohne weiteres zur Trennung kleiner Mengen von der Größenordnung 0,01 bis 1 mg verwenden.

Dodson[3] führte eine Trennung kleiner Mengen Fe^{II} und Fe^{III} in der Weise durch, daß er Fe^{II} mit α,α'-Dipyridyl in den Eisen(II)-tris-α,α'-Dipyridylkomplex (Fe^{II}-Dipy)$_2$ überführte und Fe^{III} nach Fällung mit Ammoniak als Eisen(III)-hydroxyd abfiltrierte. Diese Methode ist infolge der Adsorption des Fe^{II}-Dipy an Eisen(III)-hydroxyd mit einem Fehler behaftet. Hudis u. Wahl[4] prüften die Vollständigkeit dieser Trennungsmethode, indem sie in einem Falle den Fe^{II}-Dipy-Komplex, im anderen Falle die Fe^{III}-Ionen mit radioaktivem Eisen markierten. Im ersten Falle (Fe^{II}-Dipy markiert) wurden 2—10% der Aktivität

am Eisen(III)-hydroxyd adsorbiert; im zweiten Falle (Fe^{III}-Ionen markiert) wurde die Aktivität mit einem Fehler von weniger als 1% im Eisenhydroxyd gefunden. Neben diesem durch die Adsorption am Eisenhydroxyd bedingten Fehler hat diese Trennungsmethode den weiteren Nachteil, daß sehr kleine Mengen Fe^{III} nur dann abgetrennt werden können, wenn bei der Fällung des Eisenhydroxyds ein Träger zugesetzt wird.

Zur Trennung kleiner Substanzmengen sind Extraktionsverfahren bevorzugt geeignet. Am bekanntesten ist die Extraktion von Fe^{III} als Eisen(III)-chlorid oder Eisen(III)-rhodanid mit Äther aus salzsauren Lösungen. In der Literatur sind auch Verfahren beschrieben, bei denen Eisen(III)-chlorid mit Isopropyläther oder Dichlordiäthyläther aus salzsauren Lösungen extrahiert wird[7]. Diese Extraktionsverfahren kommen jedoch im vorliegenden Falle nicht in Betracht, da in stark sauren Lösungen ein verhältnismäßig rascher Isotopenaustausch zwischen Fe^{II} und Fe^{III} stattfindet.

Weniger bekannt ist die Möglichkeit, Fe^{III} mit Acetylaceton zu extrahieren[1,5,6,8]. β-Diketone und verwandte Verbindungen, die sowohl in einer Enol- als auch in einer Keto- bzw. Aldoform existieren, liefern mit Eisen(III)-salzen charakteristische Färbungen. Aus Acetylaceton und Metallionen entstehen Verbindungen vom Typus



Diese Acetylacetonate sind in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich im Überschuß von Acetylaceton und in organischen Lösungsmitteln.

Die Struktur des Eisen(III)-acetylacetonats ist bekannt[9]. Diese Komplexverbindung bildet mit Chloroform Solvate, mit Kohlenstofftetrachlorid dagegen nicht. Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet sind in Chloroform, Benzol und Alkohol verschieden.

Trennung von Fe^{II} und Fe^{III} durch Extraktion mit Acetylaceton

Der erste Teil der nachstehend beschriebenen Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, unter welchen Bedingungen kleine Mengen Fe^{II} und Fe^{III} durch Extraktion mit Acetylaceton quantitativ getrennt werden können, ohne daß ein Isotopenaustausch zwischen Fe^{II} und Fe^{III} stattfindet.

MacKaveney u. Freiser[6] hatten bereits gezeigt, daß bei kleinen p_H-Werten Eisen(III)-ionen mit Acetylaceton quantitativ extrahiert

werden können und daß unter gleichen Bedingungen Eisen(II)-ionen nicht extrahiert werden.

In stark saurem Medium findet — wie bereits erwähnt — ein verhältnismäßig rascher Isotopenaustausch zwischen Fe^{II} und Fe^{III} statt. Da der Isotopenaustausch im vorliegenden Falle unter allen Umständen vermieden werden mußte, wurde Dipy in einer Ammoniumacetatlösung von p_H 6 vorgelegt. Der Fe^{II}-Dipy-Komplex tauscht nur sehr langsam mit Fe^{III}-Ionen aus und ist im p_H-Bereich 4—7 am beständigsten. Diese Tatsache wurde bereits von Dodson[3] bei der Trennung kleiner Mengen Fe^{II} und Fe^{III} ausgenutzt.

Wir führten die Extraktion so aus, daß jeweils 10 ml Ammoniumacetatlösung (p_H 6), 10 ml Kohlenstofftetrachlorid (p. a. Merck), 1 bis 3 ml Dipy-Lösung (0,4% in 0,05 n Schwefelsäure) und 0,1 ml Acetylaceton in einen Scheidetrichter eingefüllt wurden; nach Zugabe der Fe^{II} und Fe^{III} enthaltenden Lösung wurde 10 sec geschüttelt.

Der Nachteil des Arbeitens bei höheren p_H-Werten besteht darin, daß in Anwesenheit von Luftsauerstoff eine erheblich raschere Oxydation des Fe^{II} auftritt als in stark saurer Lösung; die Oxydation wird bei $p_H > 2$ merklich. Auf dieser Oxydation beruhen auch zu einem Teil vermutlich die Verluste an Fe^{II}, die von Hudis u. Wahl[4] beobachtet worden sind.

Enthielt die acetatgepufferte Lösung kein Dipy, so trat augenblicklich eine umfangreiche Fe^{II}-Oxydation ein, die in einem vergleichbaren Verhältnis zu dem Sauerstoffgehalt der Lösung stand. War Dipy zugegen, so wurde bei der Extraktion eine geringere Oxydation (bis zu etwa 10% der eingesetzten Fe^{II}-Menge) festgestellt.

Um den Einfluß des Luftsauerstoffs bei der Extraktion möglichst vollständig auszuschalten, wurden sowohl die Ammoniumacetatlösung als auch das Kohlenstofftetrachlorid je $^1/_4$ Std unter reinem Stickstoff am Rückfluß gekocht. Die zur Extraktion verwendeten Scheidetrichter wurden vor dem Beschicken mit den Reagentien mit Stickstoff gespült. Dadurch wurde erreicht, daß die Verluste an Fe^{II} durch Oxydation weniger als 1,5% der eingesetzten Fe^{II}-Menge betrugen. Diese geringen Verluste an Fe^{II} waren in Anbetracht der kleinen Eisenmengen tragbar. In den 1,5% ist auch der ursprüngliche Gehalt der Fe^{II}-Lösung an Fe^{III} enthalten, der durch Blindversuche ermittelt wurde. Es ergab sich, daß die durch Auflösen von Eisendraht (p. a. Merck) in verdünnter Schwefelsäure oder von Eisen(II)-ammoniumsulfat (p. a. Merck) in entlüftetem Wasser hergestellten Eisen(II)-salzlösungen 0,1—0,5% Fe^{III} enthielten. Einen wesentlich geringeren Fe^{III}-Gehalt kann man durch elektrolytische Reduktion des Fe^{III} erreichen.

Das Fe^{II}-Dipy ist nach unseren Versuchen in Kohlenstofftetrachlorid und anderen mit Wasser nichtmischbaren organischen Lösungsmitteln unlöslich, stört also die Extraktion des Fe^{III} mit Acetylaceton nicht.

Die Extraktion von Fe^{III} mit Acetylaceton kann auch in Anwesenheit von Rhodanidionen durchgeführt werden. Der Fe^{III}-Rhodanidkomplex, der nur bei höherer Säurekonzentration beständig ist, wird in acetatgepufferten Lösungen (p_H 5—6) durch den beständigeren Acetatkomplex ersetzt. Da der Acetylacetonatkomplex beständiger ist als der Acetatkomplex, kann Fe^{III} mit Acetylaceton leicht quantitativ extrahiert werden.

Colorimetrische Bestimmung von Eisen(III) als Acetylacetonat

Der zweite Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, ob die Färbung, die bei der Extraktion von Fe^{III} mit Acetylaceton und Kohlenstofftetrachlorid entsteht, direkt zur colorimetrischen Fe^{III}-Bestimmung dienen kann.

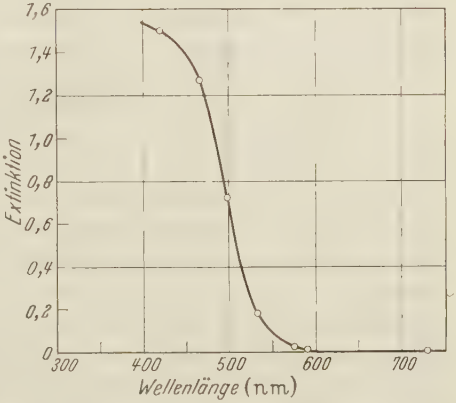


Abb. 1. Absorptionskurve des Eisen(III)-acetylacetonats in Kohlenstofftetrachlorid

Um festzustellen, in welchem Teil des Spektrums das Absorptionsmaximum des Eisen(III)-acetylacetonats unter den Versuchsbedingungen liegt, wurde die Extinktion der organischen Phase unter Verwendung

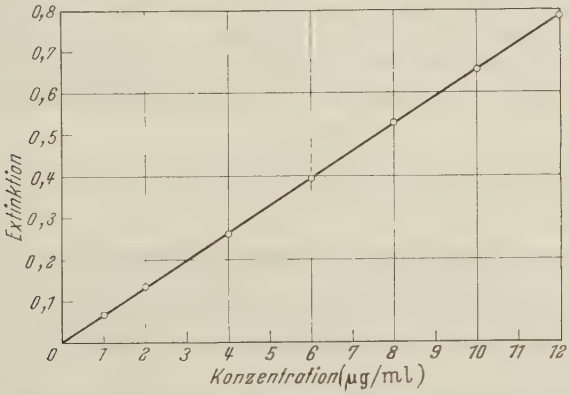


Abb. 2. Eichkurve zur Bestimmung von Fe^{III} als Eisen(III)-acetylacetonat in Kohlenstofftetrachlorid (1 cm-Küvetten)

des Elko II der Fa. Zeiss mit verschiedenen Filtern gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 aufgezeichnet. Das Absorptionsmaximum der Verbindung liegt demnach wahrscheinlich im ultravioletten Bereich des Spektrums. Man kann aber noch bequem im sichtbaren Gebiet bei 420 nm (Filter S 42 der Fa. Zeiss) messen.

Zur Aufnahme einer Eichkurve für die Bestimmung von Fe^{III} mit Acetylaceton in Kohlenstofftetrachlorid wurden wäßrige Lösungen mit verschiedenem bekanntem Fe^{III}-Gehalt extrahiert. Die wäßrige Phase enthielt nach einmaliger Extraktion keine nachweisbaren Mengen Fe^{III} mehr. Die Eichkurve ist in Abb. 2 enthalten. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß eine strenge Proportionalität zwischen Extinktion und Fe^{III}-Konzentration besteht, das Lambert-Beersche Gesetz wird also innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches streng befolgt.

Die Empfindlichkeit der Fe^{III}-Bestimmung mit Acetylaceton ist relativ hoch; 1 μg Fe^{III}/ml kann bequem quantitativ erfaßt werden.

Arbeitsvorschrift und Ergebnisse

Auf Grund dieser Untersuchung ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift für die Trennung und quantitative Bestimmung kleiner Mengen Fe^{II} und Fe^{III}:

Man füllt 10 ml einer entlüfteten 10—50%igen Ammoniumacetatlösung (p_H 6), 10 ml entlüftetes Kohlenstofftetrachlorid, 3 ml 0,4%ige Dipy-Lösung (in 0,05 n Schwefelsäure) und 0,1 ml Aceton in einen Scheidetrichter, der ebenfalls vorher entlüftet worden ist. Dazu gibt man die Probe, deren Fe^{II}- und Fe^{III}-Gehalt bestimmt werden soll und schüttelt gut durch. In der organischen Phase bestimmt man direkt das Fe^{III} als Acetylacetonat colorimetrisch, in der wäßrigen Phase wird Fe^{II}-Dipy ebenfalls colorimetrisch in bekannter Weise erfaßt.

Die angegebenen Mengen an Reagentien reichen bequem für die Bestimmung von je 1 mg Fe^{II} und Fe^{III}. Alle angegebenen Mengen können selbstverständlich variiert werden.

Es ist ohne weiteres möglich, nach dieser Methode relativ kleine Mengen Fe^{II} neben relativ großen Mengen Fe^{III} zu bestimmen, da die Extraktion von Fe^{III} unter den angegebenen Bedingungen nahezu vollständig ist (> 98%). 1 Teil Fe^{II} kann bei Anwesenheit von 100 Teilen

Tabelle. *Analysenergebnisse*

Vorgegeben		Gefunden		Vorgegeben		Gefunden	
Fe^{II} (μg)	Fe^{III} (μg)	Fe^{II} (μg)	Fe^{III} (μg)	Fe^{II} (μg)	Fe^{III} (μg)	Fe^{II} (μg)	Fe^{III} (μg)
0	100	0	100	100	500	101	507
100	0	100	0	20	100	21	96
100	20	97	20	50	100	51	96
100	50	98	48	100	100	96	103
100	100	100	99	200	100	196	103
100	200	97	199	500	100	493	103

Fe^{III} noch erfaßt werden. Ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn relativ kleine Mengen Fe^{III} neben relativ großen Mengen Fe^{II} bestimmt werden sollen, da Fe^{II} infolge Oxydation immer kleine Mengen Fe^{III} enthält (bei den vorliegenden Untersuchungen 0,1—1,5%).

Die quantitative Bestimmung wird durch die Anwesenheit von Rhodanid nicht gestört.

Ein Isotopenaustausch zwischen Fe^{II} und Fe^{III} findet während der Trennung nicht statt. Dies wurde unter Verwendung von ^{59}Fe-markierten Fe^{II}- und Fe^{III}-Lösungen besonders geprüft.

Die Ergebnisse einer Reihe von Analysen, bei denen verschiedene Mengen an Fe^{II} und Fe^{III} vorgegeben waren, sind in der Tabelle aufgeführt*.

Zusammenfassung

Kleine Mengen Fe^{II} und Fe^{III} können in acetatgepufferter Lösung durch einmalige Extraktion mit Acetylaceton und Kohlenstofftetrachlorid quantitativ getrennt werden, ohne daß ein Isotopenaustausch zwischen Fe^{II} und Fe^{III} stattfindet. Ammoniumacetatlösung, α,α'-Dipyridyl, Acetylaceton und Kohlenstofftetrachlorid werden vorgelegt. Die Oxydation des Fe^{II} wird durch Entlüftung der Lösungen vermieden. Fe^{III} und Fe^{II} werden colorimetrisch bestimmt, und zwar Fe^{III} als Acetylacetonat in Kohlenstofftetrachlorid, Fe^{II} als Dipyridylkomplex in der wäßrigen Phase. Rhodanidionen stören nicht.

Literatur

[1] Abrahamczik, E.: Angew. Chem. **61**, 96 (1949); vgl. diese Z. **132**, 41 (1951). — [2] Baxendale, J. H., u. P. George: Trans. Faraday Soc. **46**, 55 (1950). — [3] Dodson, R.: J. Amer. chem. Soc. **72**, 3315 (1950). — [4] Hudis, J., u. A. C. Wahl: J. Amer. chem. Soc. **75**, 4153 (1953). — [5] Kinnunen, J., u. B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **42**, 33 (1953); vgl. diese Z. **144**, 60 (1955). — [6] MacKaveney, J. P., u. H. Freiser: Analyt. Chemistry **29**, 290 (1957); vgl. diese Z. **158**, 64 (1957). — [7] Metzsch, F. A. von: Angew. Chem. **65**, 586 (1953). — [8] Pulsifer, H. B.: J. Amer. chem. Soc. **26**, 967 (1904). — [9] Roof jr., R. B.: Acta crystallogr. **9**, 781 (1956).

Dozent Dr. K. H. Lieser, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule, Darmstadt

* Diese Analysen hat Frl. M. Otto ausgeführt.

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad, India

Studies on Adsorption Indicators

I. Fluorescein Dyes in Argentometric Titrations

By

Uma Kapoor and H. L. Nigam

(Received November 30, 1959)

Following the discovery of Fajans[3] in 1923, a good amount of work has been done on the use of dyes as adsorption indicators, the most well-studied dye being fluorescein or resorcinol-phthalein in argentometric titration of halides, the theory of which is due originally to

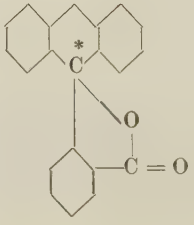
FAJANS[2] and later modified by KOLTHOFF[4]. The present communication records observations on the use of series of phthalein dyes where changes have been made in phthalic acid part of the dyes (*A* series) on the one hand and the condensing aromatic hydroxy compounds (*B* series) on the other. Behavior of these dyes is difficult to understand on the basis of the said theories. Dyes in the *A* series, derived from resorcinol and a number of substituted phthalic acids, are arranged according to their suitability in Table 1.

Table 1. *(A Series) Dyes from Resorcinol*

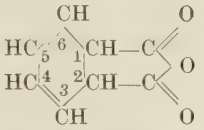
Acid used	Adsorbability and colour change
* A_1 $\Delta^{2:6}$-Dihydrophthalic acid	Comparable to fluorescein, titration possible for Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-. Yellow suspension → pink ppt.
* A_2 Δ^2-Tetrahydrophthalic acid	almost like A_1
A_3 Tetraphenylphthalic acid	adsorbability poor; endpoint not sharp. light pink suspension → deep pink ppt.
A_4 3:4:5:6-Tetraphenyl $\Delta^{3:5}$-dihydrophthalic acid	adsorbability very poor; titration not possible light pink suspension → pink ppt.
A_5 3:6-Diphenyl-Δ^4-tetrahydrophthalic acid	as in A_4
A_6 $\Delta^{3:5}$-Dihydrophthalic acid	as in A_4

* Detailed experimental procedure is discussed later in this paper.

The absorption maxima of the above dyes[5] are not much different from fluorescein and also show slight variation among themselves, but adsorbability is evidently affected-$A_1 > A_2 > A_3 > A_4 > A_5 > A_6$. The dissociation constant ($K_1 = 2.46 \times 10^{-4}$) for A_6 is far greater than the dissociation constant ($K_2 = 7.4 \times 10^{-5}$) for A_2. FAJANS' theory[2] of secondary adsorption of the dye anion on the surface of the silver halide which is oppositely charged due to primary adsorption of metal cations from the supernatant solution at the equivalent point, or KOLTHOFF's theory of exchange adsorption — both essentially take into account the overall charge of the dye anion but in the above cases, clearly, there has been no change in the overall charge of the dye. The only effect of substituting various groups has been to reduce conjugation of the central carbon atom (C*) in the kernel of the dye molecule if it is formulated as below

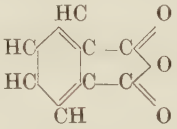


Conjugation is not possible in a dye molecule like that obtained from A_6 with structure



and in these experiments (Table 1) it corresponds to minimum adsorption.

Conjugation is possible in a structure like



and this in A_1 corresponds to good adsorption. It is easy to understand that a similar structure in A_3 is not able to give that effect due to introduction of a powerful steric factor in the form of four phenyl groups.

The overall charge approach is inadequate to explain the phenomenon, is also clear by considering the following observations on the B series dyes, derived from Δ^2-tetrahydrophthalic acid and a series of aromatic hydroxy compounds given in Table 2.

Table 2. *(B Series) Dyes Derived from Δ^2-Tetrahydrophthalic Acid*

Hydroxy compounds used	Adsorbability and colour change
* B_1 Resorcinol	good titration possible for Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-; yellow suspension → pink ppt.
B_2 Pyrogallol	slight, end point not sharp, pink suspension → purple ppt.
B_3 Phloroglucinol	slight, titration not possible; brown suspension → pink ppt.
B_4 Orcinol	poor, titration not possible, brown suspension → brown ppt.
B_5 Catechol	very poor, titration not possible, dirty colour.

* Detailed experimental procedure is described later in this paper.

Here again the absorption maxima (λ max.) follow the expected order but adsorbability varies → $B_1 > B_2 > B_3 > B_4 > B_5$ despite the fact that there is no overall change in the charge of the molecule.

Mehrotra[6] on the strength of his investigations on B.P.B. suggested that the "electrostatic attraction between the positively charged silver halide particles and the dye anions bring them close together and once they are brought together, a sort of binding occurs whose strength varies with the nature of the dye employed". It is therefore proposed to do more and more quantitative work before any final conclusion can be drawn.

Experimental

Material. Silver nitrate, potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide and potassium thiocyanate were B.D.H. AnalaR grade reagents.

Indicator Solutions. A 0.1% solution of the dye was prepared in 80% alcohol. Two drops of the indicator were used for every 10 ml of the solution titrated.

Table 3. *Dyes from Resorcinol*

Acid used	Method of preparation	M.P. of the dye
1. $\Delta^{2:6}$-Dihydrophthalic acid	A. v. BAEYER[1a]	222°C with decomposition
2. Δ^{2}-Tetrahydrophthalic acid	A. v. BAEYER[1a]	220°C
3. Tetraphenyl phthalic anhydride	S. D. LOIWAL[5]	285°C
4. 3:4:5:6-Tetraphenyl-$\Delta^{3:5}$-dihydrophthalic anhydride	S. D. LOIWAL[5]	255°C
5. 3:6-Diphenyl-Δ^{4}-tetrahydrophthalic andydride	S. D. LOIWAL[5]	230°C
6. trans $\Delta^{3:5}$-Dihydrophthalic acid	A. v. BAEYER[1b]	285°C

Preparation of the Dyes. The necessary phthalic acids were prepared by standard methods, referred below and then condensed with the relevant aromatic hydroxy compounds to get the dyes listed in Tables 3 and 4.

Table 4
Dyes from Δ^{3}-Tetrahydrophthalic Acid

Hydroxy compound used	M.P. of the dye
Resorcinol	220°C
Pyrogallol	>300°C
Phloroglucinol	265°C
Orcinol	180°C
Catechol	>300°C

Detailed observations on Resorcinol Δ^{2}-tetrahydrophthalein and Resorcinol $\Delta^{2:6}$-dihydrophthalein are given in Tables 5 and 6.

Both the above dyes are quite comparable to fluorescein and even better in certain respects as adsorption indicators.

1. Titration of Chloride Ions against Silver Ions. With 0.1 N solutions the end points are quite sharp. Coagulation starts before the end point and the precipitate attains pinkish tinge, but at the end point there is a sharp change in colour of the precipitate to deep pink. With 0.02 N and 0.01 N solutions the end points are not so sharp; the coagulation of the precipitate takes place after much shaking. Titrations are not possible with further dilute solutions. Titrations are possible in neutral medium only.

2. Titrations of Thiocyanate Ions against Silver Ions. With 0.1 N solutions the end points are sharp. Coagulation of the precipitate starts much before the end point. The coagulated precipitate also attains pinkish tinge, but at the end point its colour changes to deep pink and coagulation is complete. With 0.02 N solutions the change of colour occurs slightly after the end point. With further dilutions titrations are not possible. The titrations are possible in neutral medium only.

Table 5. *Resorcinol Δ^2-tetrahydrophthalein*

Volume and concentration of solution titrated	Drops of indicator	Volume and conc. of $AgNO_3$ solution	Transition of colour	Remarks
10 ml of 0.1 N KCl	2	10.00 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation begins before the end point but there is a sharp change of colour at the end point; titration possible in neutral medium only.
10 ml of 0.01 N KCl	2	9.96 ml of 0.01 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation takes place at the end point, end point is not sharp.
10 ml of 0.1 N KCNS	2	9.98 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation starts from the beginning but there is a sharp change of colour at the end point; titration is possible in neutral medium only.
10 ml of 0.02 N KCNS	2	10.08 ml of 0.02 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; the colour change is not exactly at the neutral point.
10 ml of 0.1 N KBr	2	9.98 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation starts one drop before the end point, but the sharp colour change is at end point; titration possible in neutral medium only.
10 ml of 0.01 N KBr	2	10.02 ml of 0.01 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
10 ml of 0.004 N KBr	2	10.02 ml of 0.004 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
10 ml of 0.1 N KI	2	10.00 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink yellow ppt.	coagulation starts before the end point; at the end point whole of the ppt. coagulates and supernatant liquid is clear; titration possible in neutral medium only.
10 ml of 0.004 N KI	2	9.98 ml of 0.004 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink yellow ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
10 ml of 0.002 N KI	2	10.08 ml of 0.002 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink yellow soln.	the end point is not sharp; if the soln. is well shaked for sometime and allowed to stand the ppt. coagulates.

Table 6. *Resorcinol $\Delta^{2:6}$-dihydrophthalein*

Volume and concentration of solution titrated	Drops of indicator	Volume and conc. of $AgNO_3$ solution	Transition of colour	Remarks
10 ml of 0.1 N KCl	2	10.00 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation starts before the end point, but the sharp colour change is at the end point; titration possible in neutral medium only.
10 ml of 0.01 N KCl	2	9.98 ml of 0.01 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation takes place at the end point after shaking; the end point is not sharp.
10 ml of 0.1 N KCNS	2	10.00 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation starts much before the end point, the end point is sharp; titration possible in neutral medium only.
10 ml of 0.02 N KCNS	2	10.09 ml of 0.02 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation takes place at the end point after shaking; titration is reversible.
10 ml of 0.1 N KBr	2	9.96 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation begins one drop before the end point, but sharp change of colour is observed at the end point; titration possible in neutral medium only.
10 ml of 0.01 N KBr	2	9.98 ml of 0.01 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
10 ml of 0.004 N KBr	2	10.00 ml of 0.004 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink ppt.	coagulation occurs at the end point; titration is reversible.
10 ml of 0.1 N KI	2	10.00 ml of 0.1 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink yellow ppt.	coagulation begins before the end point, but at the end point whole of the ppt. coagulates and supernatant liquid is clear; titration is possible in neutral medium only.
10 ml of 0.004 N KI	2	10.00 ml of 0.004 N $AgNO_3$	yellow suspension → pink yellow ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
10 ml of 0.002 N KI	2	10.06 ml of 0.002 N $AgNO_3$	yellow soln. → pink yellow soln.	end point is not sharp; at the end point coagulation takes place if the soln. is shaken for some time.

3. Titration of Bromide Ions against Silver Ions. With 0.1 N solutions the coagulation of the precipitate starts slightly before the end point. But on addition of a further drop of silver nitrate solution there is a sharp change in colour of the precipitate to deep pink. The end points are quite sharp up to 0.004 N solutions. With dilute solutions the titrations are quite reversible. The titrations are possible in neutral medium only.

4. Titrations of Iodide Ions against Silver Ions. With 0.1 N solutions the coagulation of the precipitate begins before the end point. The whole precipitate coagulates at the end point leaving a clear supernatant solution. Titrations can be done easily up to 0.004 N solutions. The end point is not sharp with 0.002 N solution. The titrations are reversible in dilute solutions and are possible in neutral medium only.

Summary

Suitability of a number of new phthalein dyes as adsorption indicators in argentometric titrations of halide and sulphocyanide has been studied. Changes have been made in the phthalic acid part of the molecule on the one hand and the condensing aromatic hydroxy compound on the other. In one series dyes of the type resorcinol Δ^2-tetrahydrophthalein, resorcinol $\Delta^{2:6}$-dihydrophthalein, resorcinol $\Delta^{3:5}$-dihydrophthalein and in the other dyes of the type resorcinol Δ^2-tetrahydrophthalein, orcinol Δ^2-tetrahydrophthalein, phloroglucinol Δ^2-tetrahydrophthalein have been studied. Results have been discussed in the light of the existing theories of adsorption indicators and the inadequency of the said theories mentioned. Detailed experimental procedures have been described for resorcinol Δ^2-tetrahydrophthalein, resorcinol $\Delta^{2:6}$-dihydrophthalein, which are in some respects better than fluorescein.

Thanks are due to Dr. S. D. Loiwal for preparing the dyes, and to Dr. J. D. Tewari for helpful discussion in preparing this paper.

References

[1] Baeyer, A. v.: Liebigs Ann. Chem. a) **258**, 145 (1890); b) **269**, 145 (1892). — [2] Fajans, K.: Die Chemische Analyse Bd. 33, Neuere maßanalyt. Methoden 1935. — [3] Fajans, K., and O. Hassel: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **29**, 495 (1923); cf. Z. analyt. Chem. **64**, 351 (1924). — [4] Kolthoff, L. M., and W. D. Larson: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1881 (1934); cf. Z. analyt. Chem. **103**, 207 (1935). — [5] Loiwal, S. D.: D. Phil. Thesis, University of Allahabad, 1957. — [6] Mehrotra, R. C.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 78 (1949); cf. Z. analyt. Chem. **130**, 437 (1949/50).

Miss Uma Kapoor, Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad, India

Studies on Adsorption Indicators

II. Succinyl Fluorescein Dyes in Argentometric Titrations*

By

UMA KAPOOR and H. L. NIGAM

(Received November 30, 1959)

Succinyl fluorescein or resorcinol succinein is known to be comparable to fluorescein as an adsorption indicator in argentometric titrations of halides[5]. In a previous communication[3] the present authors have shown that behavior of the substituted phthalein dyes is difficult to understand on the basis of the existing theories (FAJANS[2], KOLTHOFF[4]) of adsorption indicators. It was therefore thought desirable to extend the studies to substituted succinein dyes. Changes have been made in the succinic acid part of the dye on the one hand and the condensing aromatic hydroxy compound on the other. Dyes in the *A* series derived from resorcinol and a number of substituted succinic acids are arranged according to their suitability in Table 1.

Table 1. *(A Series) Dyes from Resorcinol*

Substituted succinic acid used	Adsorbability and colour change
*A_1 Phenyl succinic acid	comparable to fluorescein, titrations possible for Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, yellow suspension → pink ppt.
*A_2 o-Chlorophenyl succinic acid	titrations are possible for Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, yellow suspension → pink ppt.
A_3 o-Nitrophenyl succinic acid	adsorbability poor; no change of colour, the end point is not sharp; light pink suspension → pink ppt.
A_4 p-Nitrophenyl succinic acid	as in A_3
*A_5 Methyl succinic acid	almost like A_1.

* Detailed experimental procedure is described later in this paper.

The absorption maxima of the above dyes[1] are not much different from each other but adsorbability is evidently different and varies in the following order: $A_1 > A_5 > A_2 > A_3 > A_4$.

The dissociation constant at 30°C of phenyl succinic acid ($K_1 = 2.089 \times 10^{-4}$) > succinic acid ($K_1 = 6.607 \times 10^{-5}$) > o-nitrophenyl succinic acid ($K_1 = 6.31 \times 10^{-5}$) > o-chlorophenyl succinic acid — ($K_1 = 1.26 \times 10^{-5}$). In agreement to the above values the adsorbability of resorcinol phenyl succinein is greater than the adsorbability of resorcinol succinein. But the adsorbability of resorcinol o-chloro-

* Part I, see Z. analyt. Chem. **174**, 179 (1960).

phenyl succinein is far greater than that of resorcinol o-nitrophenyl succinein, although the dissociation constant K_1 of o-chlorophenyl succinic acid is less than that of o-nitrophenyl succinic acid.

The behavior of the above dyes as adsorption indicators cannot be explained by FAJANS'[2] theory of secondary adsorption or by KOLTHOFF's[4] theory of exchange adsorption. FAJANS[2] arranged halogen substituted fluorescein dyes in order of their suitability in titrations of Cl^-, Br^-, and I^- against Ag^+ and in general it has been found that halogen substitution in the phthalic acid part of the dye decreased the adsorbability of the dye. But in the present case the addition of the phenyl group to the succinic acid part of the resorcinol succinein seems to increase the adsorbability and a further substitution of a halogen atom (Cl^-) does not decrease the adsorbability.

In Table 2 (*B* series) are the dyes derived from phenyl succinic acid and a series of aromatic hydroxy compounds.

Table 2. *(Series B) Dyes from Phenyl Succinic Acid*

Hydroxy compound used	Adsorbability and colour change
*B_1 Resorcinol	good; titration possible for Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-; yellow suspension → pink ppt.
B_2 Phloroglucinol	slight; end point not sharp; brown suspension → pink ppt.
B_3 Catechol	very poor; titration not possible, dirty colour.
B_4 Pyrogallol	as in B_3
B_5 Phenol	as in B_3

* Detailed experimental procedure is described in this paper.

In the above series the adsorbability varies → $B_1 > B_2 > B_3 > B_4 > B_5$ although the absorption maxima follow the expected order.

Evidently, there is need for more quantitative work in this direction before any conclusion can be reached.

Experimental

Materials and *Indicator Solutions* see[3].

Preparation of the Dyes. The necessary succinic acids were prepared by standard methods referred below and then condensed with the relevant aromatic hydroxy compound to get the dyes listed in Tables 3 and 4.

Table 3. *Dyes from Resorcinol*

Acid used	Method of preparation	M.P. of Dye °C
1. Phenyl succinic acid	Organic Synthesis Vol. VII, p. 20 and Vol. VIII p. 88.	200
2. o-Chlorophenyl succinic acid	CHAUHAN, J. S.[1]	219
3. o-Nitrophenyl succinic acid	CHAUHAN, J. S.[1]	200
4. p-Nitrophenyl succinic acid	CHAUHAN, J. S.[1]	222
5. Methyl succinic acid	Organic Synthesis, Vol. 26, p. 54—55	240

Table 4. *Dyes from Phenyl Succinic Acid*

Hydroxy compound used	M.P. of Dye °C	Hydroxy compound used	M.P. of Dye °C
1. Resorcinol	200	4. Pyrogallol	>300
2. Phloroglucinol	>300	5. Phenol	>300
3. Catechol	>300		

Table 5. *Resorcinol Phenyl Succinein*

Volume of solution taken for titrations: 10 ml; Drops of indicator used: 2 drops

Conc. of solution	Volume and conc. of $AgNO_3$ used	Transition of colour	Remarks
0.1 N KCl	10.02 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation starts before the end point; the ppt. attains light pink shade which changes to deep pink at the end point; the end point is sharp.
0.01 N KCl	9.98 ml 0.01 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point after shaking; the end point is not sharp.
0.1 N KCNS	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation starts before the end point; The ppt. attains pinkish tinge which changes to deep pink; the end point is sharp.
0.02 NKCNS	10.08 ml 0.02 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point after shaking; titration is reversible.
0.1 N KBr	9.98 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation begins shortly before the end point; sharp colour change is at the end point.
0.01 N KBr	10.00 ml 0.01 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point. end point is sharp; titration is reversible.
0.004 N KBr	10.04 ml 0.004 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
0.1 N KI	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink yellow ppt.	coagulation starts before the endp oint, but at the end point whole of the ppt. coagulates leaving clear supernatant liquid.
0.004 N KI	10.02 ml0.004N	yellow susp. → pink yellow ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
0.002 N KI	10.04 ml 0.002N	yellow solution → pink yellow ppt.	if the soln. is well shaken coagulation of ppt. occurs; the end point is not sharp.

Detailed observations on resorcinol phenyl succinein, resorcinol o-chlorophenyl succinein and resorcinol methyl succinein are given in Tables 5, 6 and 7.

Table 6. *o-Chlorophenyl Resorcinol Succinein*
Volume of solution taken for titration: 10 ml; Drops of indicator used: 2 drops

Conc. of solution	Volume and conc. of $AgNO_3$ used	Transition of colour	Remarks
0.1 N KCl	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink colour	Coagulation starts before the end point; ppt. attains pinkish tinge which changes to deep pink at the end point; the end point is sharp.
0.01 N KCl	9.98 ml 0.01 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point after shaking; end point not sharp.
0.1 N KCNS	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation begins much before the end point; sharp colour change to deep pink occurs at the end point.
0.02 N KCNS	10.09 ml 0.02 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
0.1 N KBr	9.96 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation starts slightly before the end point; sharp colour change occurs at end point.
0.01 N KBr	9.98 ml 0.01 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; end point is sharp; titration is reversible.
0.004 N KBr	10.00 ml0.004N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
0.1 N KI	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink yellow ppt.	coagulation starts before the end point; at the end point the ppt. coagulates completely leaving supernatant liquid clear.
0.004 N KI	10.02 ml0.004N	yellow susp. → pink yellow ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
0.002 N KI	10.02 ml0.002N	yellow soln. → pink yellow soln.	end point is not sharp.

The following points emerge on comparing the above dyes.

1. Titration of Chloride Ions against Silver Ions. The titration of chloride ions against silver ions can be best done with 0.1 N solutions.

With 0.01 N solutions the end point is not sharp, and the pink precipitate coagulates after much shaking. Titrations cannot be done with further dilute solutions and are possible in neutral medium only.

Table 7. *Resorcinol Methyl Succinein*
Volume of solution taken for titration: 10 ml; Drops of indicator used: 2 drops

Conc. of solution	Volume and conc. of $AgNO_3$ used	Transition of colour	Remarks
0.1 N KCl	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation starts before the end point; the ppt. attains pinkish tinge which changes to deep pink at the end point.
0.01 N KCl	9.98 ml 0.01 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place after shaking; end point is not sharp.
0.1 N KCNS	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation begins much before the end point; the ppt. attains pinkish tinge which changes sharply to deep pink at the end point.
0.02 N KCNS	9.96 ml 0.02 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
0.1 N KBr	9.96 ml 0.1 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation starts shortly before end point; sharp change of colour occurs at the end point.
0.01 N KBr	9.98 ml 0.01 N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation takes place at the end point; end point is sharp; titration is reversible.
0.004 N KBr	10.00 ml 0.004N	yellow susp. → pink ppt.	coagulation occurs at the end point; titration is reversible.
0.1 N KI	10.00 ml 0.1 N	yellow susp. → pink yellow ppt.	coagulation starts before the end point and is complete at the end point leaving the supernatant liquid clear.
0.004 N KI	10.02 ml 0.004N	yellow susp. → pink yellow ppt.	coagulation takes place at the end point; titration is reversible.
0.002 N KI	10.00 ml 0.002N	yellow susp. → pink yellow ppt.	end point is not sharp; titration is reversible.

2. Titration of Thiocyanate Ions against Silver Ions. The titration can be best done with 0.1 N solutions. With 0.02 N solutions the change of colour occurs slightly after the end point. Titrations are possible in neutral medium only.

3. Titration of Bromide Ions against Silver Ions. The end points are quite sharp till 0.004 N dilutions. With 0.1 N solution coagulation of the

precipitate begins one drop before the end point. But sharp change of colour occurs at the end point. Titrations are reversible in dilute solutions and are possible in neutral medium only.

4. Titration of Iodide Ions against Silver Ions. End points are not so sharp as in the titrations of Cl^-, Br^- and CNS^- against Ag^+. Titrations can be easily done upto 0.004 N dilution. The end point is not sharp with 0.002 N solutions. Titrations are possible in neutral medium only and are reversible in dilute solutions.

Summary

A number of substituted succinein dyes have been used as adsorption indicators in the argentometric titrations of halide and sulphocyanide ions. Dyes in the first series are derived by condensing a number of substituted succinic acids with resorcinol and in the second series the dyes are derived by condensing different aromatic hydroxy compounds with phenyl succinic acid. In first series are the dyes such as resorcinol phenyl succinein, resorcinol o-chlorophenyl succinein and in the second series are the dyes such as resorcinol phenyl succinein, phloroglucinol phenyl succinein. The results cannot be explained by the existing theories. Detailed experimental procedures have been described for resorcinol phenyl succinein, resorcinol o-chlorophenyl succinein and resorcinol methyl succinein.

Resorcinol phenyl succinein has been found to be a better indicator than resorcinol succinein.

Thanks are due to Dr. J. S. Chauhan and Dr. S. D. Loiwal for the preparation of the dyes.

References

[1] Chauhan, J. S.: D. Phil. Thesis, Allahabad University 1958. — [2] Fajans, K.: Die Chemische Analyse, Bd. 33, Neuere maßanalyt. Methoden, 1935, S. 161. — [3] Kapoor, U., and H. L. Nigam: Z.analyt. Chem. **174**, 179 (1960). — [4] Kolthoff I., M., and W. D. Larson: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1881 (1934); cf. Z. analyt. Chem. **103**, 207 (1935). — [5] Mehrotra, R. C., R. D. Tiwari, and H. L. Dube: J. Indian chem. Soc. **24**, 4 (1947).

Miss Uma Kapoor, Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad, India

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

Alkaline Ferricyanide Titration of Cobalt in Dilute Solutions

By
V. D. Anand

(Received December 7, 1959)

Potentiometric alkaline ferricyanide titration of cobalt(II) salt was first reported by Tomíček and Freiberger[13] and Dickens and Maassen[1]. Several papers have dealt with this titration[1,3,8,9,16]. The procedure has, in general, proved far superior to the other volumetric procedures for cobalt in ferrous and non-ferrous alloys. All the previous reported work, however, has been done at fairly high concentrations of cobalt solutions. The present paper deals with an attempt to find out the dilution limit upto which the procedure may be successfully utilized.

The reference standard anhydrous cobalt sulphate was prepared from reagent grade salt by conversion to the hexamminocobaltioxalate[2], ignition at dull red heat to the cobaltic oxide, dissolution in sulphuric acid, filtration, concentration, crystallization, drying and finally heating to 550°C[15]. A master solution containing 15.7114 g of the salt/litre was prepared; aliquots were diluted as required. Potassium ferricyanide was approximately 0.01 M and was standardized potentiometrically[11] and iodometrically[10].

Table

Concentration of cobalt solution M	Amount of cobalt mg	Concentration of ferricyanide solution M	Volume of titrant		Error %
			calculated ml	found ml	
0.02	29.48	0.0212	23.58	23.58	—
0.01	14.47	0.0106	23.58	23.52	0.25
0.005	7.37	0.0053	23.58	23.50	0.34
0.002	2.948	0.00212	23.58	23.45	0.55
0.001	1.474	0.00106	23.58	23.40	0.79
0.0005	0.737	0.00053	23.58	23.36	0.93
0.0002	0.2948	0.000212	23.58	23.30	1.19
0.0001	0.1474	0.000106	23.58	23.31	1.14
0.00005*	0.0737	0.000106	20.00	19.95	0.25
0.00002*	0.02948	0.000106	20.00	19.85	0.75
0.00001*	0.01474	0.000106	20.00	19.25	3.75

A Pye Model „S" potentiometer was employed for the titrations. Bright Pt and standard calomel electrodes (S.C.E.) were used. All titrations were done in an atmosphere of purified nitrogen according to the procedure recommended by Vogel[11]. As the plots of e.m.f.vs. volume of the reagent added were not sharp,

the end points were calculated from the second derivative $\Delta^2 E/\Delta\,\mathrm{ml}^2$, according to the procedure adopted by HAHN[6], HAHN and KLOCKMANN[7], FENWICK[5] and SHIBATA[12].

The Table records the results of the different titrations of cobalt at varying concentrations, ranging from 0.02 M to 0.00001 M. In the experiments marked with an asterisk (*) the back titration procedure[4,8] was adopted: addition of alkaline ferricyanide to the cobalt solution to be titrated and estimation of the excess of ferricyanide against standard cobalt solution of comparable concentration. The results are fairly accurate except in the last experiment where the error is about 4%. It may safely be concluded, therefore, that the method can be used for very dilute cobalt solutions with reasonable accuracy.

Sincere thanks of the author are due to Prof. S. S. JOSHI for keen interest. Award of a scholarship by the Ministry of Scientific Research and Cultural Affairs is also gratefully acknowledged.

References

[1] BAGSHAWE, B., and J. D. HOBSON: Analyst **73**, 152 (1948). — [2] BJERRUM, J., and J. P. MCREYNOLDS: Inorganic Synthesis, Vol. II, p. 216, McGraw Hill Book Co., New York, 1946. — [3] CHIRNSIDE, R. C., H. J. CLULEY and P. M. C. PROFFITT: Analyst **72**, 351 (1947). — [4] DICKENS, P., and G. MAASSEN: Arch. Eisenhüttenwes. **9**, 487 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **114**, 229 (1938). — [5] FENWICK, F.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit.; **4**, 144 (1932); cf. Z. analyt. Chem. **90**, 435 (1932). — [6] HAHN, F. L.: Z. physik. Chem., Abt. A, **146**, 363 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **85**, 282 (1931). — [7] HAHN, F. L., and R. KLOCKMANN: Z. physik. Chem., Abt. A, **146**, 373 (1930); **157**, 206 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **82**, 283 (1931); **109**, 113 (1937). — [8] HALL, J. A., and R. S. YOUNG: Chem. and Ind. **24**, 394 (1946). — [9] JENSEN, F. W., and A. L. PARRACK: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 446 (1946). — [10] KOLTHOFF, I. M.: Pharmac. Weekbl. **59**, 66 (1922). — [11] MÜLLER, E.: Z. anorg. allg. Chem. **135**, 265 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **78**, 75 (1929). — [12] SHIBATA, E.: J. chem. Soc. Japan **51**, 617 (1930). — [13] TOMÍČEK, O., and F. FREIBERGER: J. Amer. chem. Soc. **57**, 801 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **105**, 453 (1936). — [14] VOGEL, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, 2nd Edit., p. 715, Longman Green & Co., New York, 1955. — [15] WILLARD, H. H., and D. HALL: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2219 (1922); cf. Z. analyt. Chem. **65**, 67 (1924/25). — [16] YARDLEY, J. T.: Analyst **75**, 156 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 50 (1951/52).

V. D. ANAND, Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Varanasi-5 (India)

Geologische Landesanstalt, Chemisches Laboratorium, Stockholm 50, Schweden

Eine Methode zur Bestimmung des Goldes in Sulfiderzen durch Extraktion

Von

G. O. Assarsson, K. Petersen und A. M. Asklund

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 9. Dezember 1959)

Die alte dokimastische Bestimmung von Gold in Erzen gilt mit Recht als eine zuverlässige Methode. Man kann jedoch einige Nachteile nicht übersehen. Besonders bei kleinen Laboratorien stellt die Methode große Ansprüche an Platz für die Öfen zum Rösten der Erze, für die Herstellung des Regulus, für das Abtreiben des Bleies und das Kupellieren. Alle diese Arbeiten beanspruchen außerdem einen sehr guten Abzug, um die schädlichen Gase zu beseitigen. Kleine Laboratorien haben meistens keinen Platz für alle Anordnungen. Auch die Kostspieligkeit der Einrichtungen für dokimastische Bestimmungen ist ein Nachteil. Für unser Laboratorium stellte sich die Frage, ob eine Methode gefunden werden könnte, bei welcher sich die obenerwähnten Schwierigkeiten vermeiden ließen, da wir nur über einen begrenzten Raum verfügten.

Nach gründlicher Prüfung der meisten Methoden, die in Gmelins Handbuch[1] zu finden sind, ergab sich klar, daß man ein einfaches Extraktionsverfahren anwenden mußte. Der Anspruch an Genauigkeit sollte derselbe wie für das dokimastische sein. Wir verwandten vorher viel Arbeit auf die alte Methode mit chlorierendem Rösten; diese erwies sich aber als sehr unpraktisch und unzuverlässig. Nach Prüfung aller Möglichkeiten wurde ein Verfahren mit schrittweisem Auslaugen der störenden Bestandteile der Erze in Gebrauch genommen, das den Ansprüchen der Genauigkeit und Hantierbarkeit gut entsprach.

Arbeitsmethodik

Zum Auslaugen des Erzes dient der in Abb. 1 skizzierte Glasapparat. Er besteht aus einem Kolben mit eingeschliffenem Glastrichter und einem Ansatzrohr, das mit einer kräftigen Wasserstrahlpumpe indirekt in Verbindung steht.

Die feingemahlene Probe des Erzes (50 g) wird in den Kolben (500 ml) eingeführt. Konzentrierte Salpetersäure (insgesamt 200–300 ml) bester chlorfreier Qualität wird in Portionen von etwa 70 ml durch den Trichter rasch eingetropft. Die entstehenden nitrosen Gase werden abgesaugt, mitdestillierende Schwefeldämpfe werden in einem Kühler kondensiert, und in einem Rezipienten zusammen mit dem

meisten der übrigen destillierenden Gasen aufgefangen. Ein Teil der Gase löst sich in dem Wasser der Pumpe, der Rest wird durch den Abzug weggeschafft. Zwischen den Portionen der Salpetersäure wartet man, bis die erste heftige Reaktion aufgehört hat. Wenn das ganze Volumen Salpetersäure zugesetzt ist, wird der Kolben allmählich erwärmt, bis die Reaktion zwischen den Sulfidmineralen und der Salpetersäure zu Ende geführt ist. In der Lösung befinden sich dann die Sulfiderzmetalle Fe, Cu, Zn, Pb, Ag als Nitrate, in dem Rückstand das Gold und die Gangart, daneben in flockiger Form eine gewisse Menge nicht oxydierten Schwefels. Man setzt nun Wasser zu, bis die Salpetersäure etwa 1:1 verdünnt ist, kocht auf und läßt die Mischung über Nacht stehen, um eine bessere Auslösung der Salze zu erreichen. Die Lösung wird durch ein Papierfilter entfernt, wobei man mit kaltem Wasser unter Dekantieren gründlich wäscht. Die Schwefelflocken enthalten gewöhnlich ein wenig Silber, weshalb der Rückstand getrocknet, schwach geglüht und dann aufs neue mit konzentrierter Salpetersäure in einem Becherglas extrahiert und gut gewaschen wird. Das Gold des Rückstandes löst man nun in verdünnter Salzsäure (1:1), der man 10—20 Tropfen konzentrierte Salpetersäure zusetzt, und kocht auf. Gleichzeitig mit dem Gold löst sich ein gewisser Teil des noch zurückgebliebenen Eisenoxyds, was den Vorteil hat, daß das Gold nicht an die Silicate und an die Glaswände der Becher adsorbiert wird. Nach Abfiltrieren des Ungelösten werden der Lösung etwa 0,1 g Quecksilberchlorid etwa 2 g Hydrazinsulfat und etwa 5 g Natriumsulfid zugesetzt. Beim Aufkochen wird das Quecksilber als Sulfid zusammen mit dem Gold niedergeschlagen. Der Niederschlag wird in einem Filter aufgefangen, gewaschen und in einem Quarzschälchen bei gutem Abzug naß verbrannt. Die Asche wird auf ein Stückchen silberfreie Bleifolie übergeführt und das Blei auf einer 2 cm-Kupelle abgetrieben. Es ist von Vorteil, das Saugvermögen der Kupelle durch Abtreiben eines Stückchen Bleies vorher abzustumpfen. Gegen das Wegspringen der Goldperle beim Losmachen aus der Kupelle schützt man sich am besten durch Begießen mit einigen Tropfen Wasser. Die Goldperle wird in bekannter Weise mit Salpetersäure gewaschen, schwach geglüht und auf der Mikrowaage gewogen.

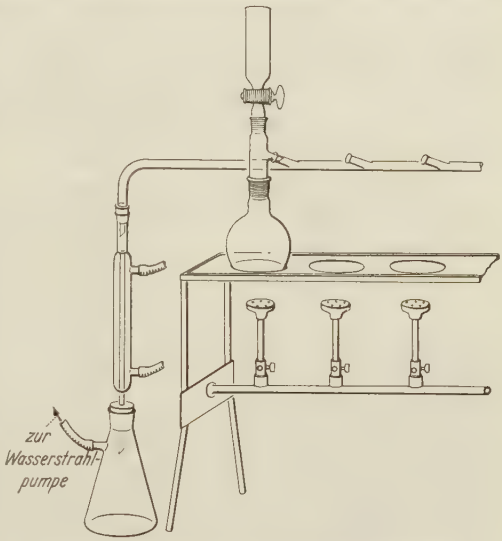


Abb. 1. Anordnung zur Zerlegung des Sulfiderzes mit konz. Salpetersäure

Das beschriebene Verfahren hat den Vorteil, daß man gleichzeitig mehrere Proben ohne Zeitverlust behandeln kann und daß es nicht viel Platz erfordert. Wir behandeln 6—12 Proben gleichzeitig. Ein Laborant braucht ungefähr zwei Tage, um einen Satz von 6 Analysen fertigzustellen. Für die Extraktion mit Salpetersäure haben wir einen 1 m-Abzug, und für die Behandlung der Rückstände und für das Filtrieren einen Arbeitstisch von 4 m. Das Abtreiben des Bleies erfordert einen

kleinen Muffelofen, der mehrere Kupellen aufnehmen kann. Für die Wägung ist eine gute Mikrowaage erforderlich. Die Kosten der Ausrüstung betragen einen Bruchteil derjenigen der dokimastischen Methode. Zu den Kosten des Extraktionsverfahrens gehört die recht teure chemisch reine Salpetersäure.

Das Verfahren ist sehr einfach und die Einzelheiten sind leicht zu überblicken. Das einzige, was unserer Erfahrung nach eintreten kann, ist eine Verunreinigung der Goldperle mit Silber. Unter welchen Voraussetzungen diese Beimischung erscheint, haben wir noch nicht nachweisen können. Der Silbergehalt ist in einem Inspektionsmikroskop leicht zu entdecken, da die silberhaltigen Perlen weißer sind als die reinen Goldperlen. Man kann mit Perlen bekannten Silbergehaltes vergleichen oder auch die Perle unter Zusatz von ein wenig Silber aufs neue kupellieren, wonach der Silbergehalt sich leicht in Salpetersäure auflöst; der Rückstand wird noch einmal kupelliert.

Tabelle. *Goldbestimmung in Erzen nach dem Extraktionsverfahren und nach der dokimastischen Methode*

Erzprobe Nr.	Extraktionsverfahren g/ton	Dokimastische Methode g/ton
3	1,0; 0,9	0,9
10	1,9; 1,9; 1,9	1,9
11	2,9; 2,6; 2,6	2,6
12	3,3; 3,4	3,8
15	1,5; 1,4; 1,4	1,5
A 89	1,2	1,7
A 102	1,9; 2,0; 2,3; 2,5	2,5; 2,6
A 133	2,6; 2,5; 2,6; 2,6	2,7
A 134	2,2; 2,0	2,0
A 135	1,7; 1,8	2,0
A 148	1,5	1,7
A 176	3,1	3,7
A 694	6,2; 5,7; 5,1; 6,4; 5,6; 5,2	6,5
A 695	5,8; 5,6; 5,8; 5,6; 5,2; 5,2	5,7

Wir verwenden das beschriebene Verfahren mit gutem Erfolg bei den Bestimmungen von Gold in unseren Erzproben; das Silber wird auf spektrochemischem Wege für sich bestimmt. Die Tabelle enthält eine Anzahl Bestimmungen, die nach dem dokimastischen Verfahren und nach der oben beschriebenen Extraktionsmethode ausgeführt worden sind. Wie ersichtlich stimmen die Resultate der beiden Methoden gut überein.

Summary

The method described is based on treatment of the finely ground ore sample with concentrated nitric acid, removal of the soluble salts and finally extraction of the residue by hydrogen chloride, containing some chlorine. The gold in the last solution is precipitated together with mercury sulphide and then determined dokimastically. Results are satisfactory.

Wir sprechen unseren besten Dank aus dem Laboratoriumvorstand bei den Boliden Gruben A.G., Herrn Dr. ing. Å. Olofsson für die dokimastischen Bestimmungen und Herrn G. Köll aus unserem Laboratorium für die Arbeit mit der Nachprüfung der Extraktionsmethode.

Literatur

[1] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, System Nr. 62, 8. Aufl. (1954).

Dr. G. Assarsson, Geologische Landesanstalt, Stockholm 50 (Schweden)

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta (India)

O-Carboxyphenyl Azo Chromotropic Acid (Sodium Salt) as an Analytical Reagent

Part I

Chelatometric Titration of Thorium, Zirconium and Iron

By

A. K. Majumdar and C. P. Savariar

(Received December 28, 1959)

Since the introduction of Eriochrome Black T, as a metallochromic indicator by Schwarzenbach and Biedermann[2], attempts were made to prepare several other azo dyes for the chelatometric titration of metals based on the difference in stability of the complexes formed by the dyes compared to those of complexones. This paper reports on the nature, the method of preparation and the analytical application of a new azo dye, o-carboxyphenyl azo chromotropic acid (sodium salt), which may be named as chromotrope 2C.

The dye behaves as a metallochromic indicator. Its coloured complexes with thorium, zirconium and iron (ic) are less stable than those of EDTA, and so have been utilised for the direct chelatometric titrations. Thorium, at a p_H between 2 and 3.6, zirconium, between 1.4 and 2.8, and iron (ic), between 2 and 3.8, form blue-violet, red-violet and blue-violet complexes, respectively, which at the end point show sharp change to scarlet-red. As little as 1 mg each of thorium and zirconium and 0.5 mg of iron can be titrated with precision. Alkali and alkaline earths, mercury (II), manganese (II), chromium (III) and uranyl ion do not interfere. Thorium and zirconium can be estimated in the presence of quite a large excess of the ferric ion, if ascorbic acid is added to mask its influence.

Experimental

Preparation and Properties of the Dye. 2 g of anthranilic acid were mixed in a glass mortar with 6 ml of water and 4 ml of concentrated hydrochloric acid. The suspension was transferred with the aid of a little quantity of water to a 250 ml round

bottomed flask, placed in an ice bath and equipped with a mechanical stirrer. When the contents attained a temperature between 0° and 5°C, 1.2 g of sodium nitrite in 3 ml of water were added to it from a dropping funnel in about 3 minutes' time. The resulting diazonium solution was filtered by suction and kept at 5°C. Meanwhile 5.4 g of sodium salt of chromotropic acid were dissolved in an alkali solution containing 1.5 g of sodium hydroxide. This solution on filtration and cooling with the addition of crushed ice was added with vigorous stirring to the diazonium salt solution. The stirring was continued for two hours to ensure complete reaction, the temperature being always kept below 5°C. The resulting solution of the dye was next heated nearly to boiling and stirred with an excess of sodium acetate to salt out the dye which after separation was filtered, dissolved in 60 ml of boiling water, again filtered to remove any undissolved residue and mixed with 100 ml of absolute alcohol. The precipitated reagent was filtered and washed with little alcohol. Yield is about 4.5 g.

On analysis found: C = 39.88%, H = 1.94%, O = 31.22%, N = 5.50%, S = 12.45% and Na = 8.9%. Calculated for $C_{17}H_{10}O_{10}N_2S_2Na_2$: C = 39.84%, H = 1.95%, O = 31.25%, N = 5.47%, S = 12.5%, Na = 8.99%.

The dye is a brownish amorphous powder which dissolves easily in water to give a highly stable reddish-pink solution insensitive to the changes of p_H. It forms coloured complexes with many metallic ions. Besides thorium, zirconium and iron(III), aluminium, beryllium, uranyl, copper(II), nickel(II) and cobalt are the other ions which form coloured complexes.

A standard thorium solution was prepared by dissolving Merck's pure $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ in a litre of double distilled water. The thorium content in an aliquot portion, was estimated by precipitating as hydroxide and ignition to thoria at 1000°C. The solution contained 3.023 mg of Th per ml. Weaker solution with 1 mg of Th per ml was prepared by proper dilution.

A standard zirconium solution was prepared by dissolving a weighed amount of zirconium oxychloride of Merck's G. R. variety in 0.01 M hydrochloric acid and making up its volume to 1000 ml by the addition of 0.01 M hydrochloric acid solution. After the determination of the zirconium content of the solution as oxide, an aliquot portion of the solution was further diluted to have a zirconium solution with 1 mg of Zr per ml.

A standard iron solution was prepared by dissolving Anala R ferric nitrate in distilled water with the addition of a few drops of concentrated nitric acid. The solution so made in one litre of water was found to contain 1 mg of Fe per ml after estimating as ferric oxide.

A standard EDTA solution was prepared by dissolving 5.0856 g of Merck's reagent grade Titriplex III (sodium salt) in 100 ml of distilled water. It was further diluted to 0.01 M solution and standardised by titration against the standard thorium solution with Alizarin Red S as indicator[1]. These results were later found to agree closely with those obtained by similar titration with the present dye as an indicator.

Buffer Solution. Sodium acetate-hydrochloric acid buffers of different p_H were prepared by mixing normal solutions of sodium acetate with different proportions of normal hydrochloric acid and by diluting the resulting solutions with water to 250 ml.

Effect of p_H and Temperature

The effect of p_H was studied by adjusting to any desired value the p_H of thorium or iron solution with the buffers and of zirconium with 0.01 N hydrochloric acid or caustic alkali and then titrating the solution

with a total volume of 50 ml with EDTA solution using 5 drops of the 0.5% dye solution as the indicator. Thus it was found that for sharp end points with accurate and reproducible results the p_H of the solution should be 2.0 to 3.6 for thorium, 1.4 to 2.8 for zirconium and 2.0 to 3.8 for iron.

The temperature up to 55°C was found not to have any influence on any of the colour complexes and the end points were quite sharp. Higher temperature however vitiates the end point.

Stoichiometry

To ensure whether the sharp end point indicated by the dye is the point of completion of a stoichiometric reaction, titrations of different amounts of thorium, zirconium and iron with EDTA were performed. Data in tables not only indicate that this dye is quite a dependable metallochromic indicator for chelatometric titration but also suggest the formation of a 1:1 complex (cf. Tables 1—3).

Table 1. *Titration at Different p_H and Stoichiometry for Thorium Complex. 3 ml of buffer solution added in each case, total volume was 50 ml*

p_H	EDTA solution used ml	Th found mg	Th taken mg	Deviation mg
2.0	1.72	3.99	4.0	− 0.01
2.1	1.73	4.015	4.0	+ 0.015
2.3	1.72	3.99	4.0	− 0.01
3.0	1.73	4.015	4.0	+ 0.015
3.6	1.72	3.99	4.0	− 0.01
3.9	1.74	4.038	4.0	+ 0.038
3.0	0.43	0.9981	1.0	− 0.002
3.0	0.86	1.996	2.0	− 0.04
3.0	2.59	6.012	6.0	+ 0.012
3.0	3.45	8.007	8.0	+ 0.007
3.0	3.88	9.005	9.0	+ 0.005
3.0	4.31	10.0	10.0	0.0

Table 2. *Titration at Different p_H and Stoichiometry for Zirconium Complex. p_H adjusted with 0.01 N hydrochloric acid or sodium hydroxide, total volume was 50 ml*

p_H	EDTA solution used ml	Zr found mg	Zr taken mg	Deviation mg
1.4	2.18	1.989	2.0	− 0.011
1.6	2.20	2.006	2.0	+ 0.006
1.9	2.19	1.997	2.0	− 0.003
2.1	2.19	1.997	2.0	− 0.003
2.4	2.19	1.997	2.0	− 0.003
2.8	2.20	2.006	2.0	+ 0.006
2.0	1.09	0.9942	1.0	− 0.006
2.0	2.19	1.997	2.0	− 0.003
2.0	6.58	6.002	6.0	+ 0.002
2.0	13.15	11.99	12.0	− 0.01
2.0	21.85	19.94	20.0	− 0.06

Table 3. *Titration at Different p_H and Stoichiometry for Iron (ic)Complex. 2 ml of buffer were added, total volume was 50 ml*

pH	EDTA solution used ml	Iron(ic)found mg	Iron(ic)taken mg	Deviation mg
1.6	1.94	1.082	1.168	— 0.086
2.0	1.96	1.093	1.168	— 0.075
2.6	1.98	1.105	1.168	— 0.063
2.8	1.99	1.110	1.168	— 0.058
3.0	1.99	1.110	1.168	— 0.058
3.2	1.99	1.110	1.168	— 0.058
3.6	1.98	1.105	1.168	— 0.063
3.8	1.95	1.087	1.168	— 0.081
3.0	0.99	0.552	0.558	— 0.006
3.0	1.49	0.830	0.837	— 0.007
3.0	3.49	1.948	1.950	— 0.002
3.0	6.18	3.450	3.462	— 0.012
3.0	7.98	4.455	4.467	— 0.012

Effect of other Ions

As the ferric complex of EDTA is very stable, it should be reduced by ascorbic acid to the ferrous state before the titration of thorium or zirconium in its presence (cf. Table 4).

Table 4. *Titration of Thorium or Zirconium in Presence of Iron (ic). 0.5 g ascorbic acid added in each case*

Ferric ion added mg	Th taken mg	Th found mg	Zr taken mg	Zr found mg
5	—	—	2	1.997
10	4	4.015	2	1.989
14	—	—	2	1.989
15	4	3.992	—	—

No interference was observed with chloride, acetate, sulphate, nitrate, alkali metal ions, alkaline earths, mercury (II), manganese (II), chromium (III) and uranyl ions. Ions of cobalt, nickel, copper, aluminium, beryllium, fluoride, phosphate, tartrate, citrate, molybdate, tungstate and vanadate interfere seriously.

Summary

O-carboxyphenyl azo chromotropic acid (sodium salt), chromotrope 2C, is introduced as a new metallochromic indicator. Its colour reactions with a few metal ions have been utilised for their quantitative chelatometric determinations with EDTA.

References

[1] Fritz, J. J., and J. J. Ford: Analyt. Chemistry **25**, 1640 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 215 (1954). — [2] Schwarzenbach, G., and W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 678 (1948).

Prof. A. K. Majumdar, Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Jadavpur University, Calcutta - 32 (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über die Fortschritte der quantitativen organischen Mikroelementaranalyse in den letzten Jahren berichtet W. Schöniger[1] in Ergänzung seiner letzten Mitteilung[2] (262 Literaturzitate).

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 670—692. Sandoz A.G., Basel (Schweiz). — [2] Schöniger, W., Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1456; vgl. diese Z. **155**, 286 (1957).
A. Kurtenacker

Zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen empfehlen J. F. Eastham und V. F. Raaen[1] die Probe in tritiumhaltigem Isopropylalkohol zu lösen, das Lösungsmittel zu verdampfen und die Radioaktivität des Eindampfrückstandes zu messen. Der Isotopenaustausch erfolgt bei mehrmaligem Eindampfen mit markiertem Isopropylalkohol vollständig. Nur bei Carboxylsäuren beträgt der Austauschkoeffizient etwa 0,74—0,77. — *Arbeitsweise.* 6 Mole Isopropylalkohol werden mit 1 ml tritiumhaltigem Wasser (2 Curie je Mol) versetzt und einen Tag über 25 g Drierite stehen gelassen. Der Alkohol wird abdekantiert, 2mal destilliert und die Fraktion zwischen 80,5 und 81°C aufgefangen. Etwa 200 mg Probe werden in einem Kupferschiffchen eingewogen, mit 10 ml des tritiumhaltigen Isopropanols versetzt, 20 min unter Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck verdampft. Dieser Vorgang wird noch 2mal mit je 10 ml Isopropanol wiederholt. Der Eindampfrückstand wird über Drierite getrocknet und die Radioaktivität desselben gemessen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 555—558 (1959). Univ. Knoxville, und Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
G. Kainz

Eine Apparatur zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff mit automatischer Verbrennungskontrolle wird von E. Stehr[1] angegeben. Die Vergasung der Probe wird hierbei von einem Diaphragma-Druckregler gesteuert, der auf die Druckänderungen im Verbrennungsrohr bei der Verbrennung der Probe anspricht (vgl. auch F. O. Fischer[2]). Bei Druckanstieg wird der Vorschub des beweglichen Brenners gestoppt. *Apparatives.* Es wird ein Druckregler von Cook Electric Co., Chicago, verwendet, der noch auf eine Druckänderung von 3 mm anspricht. Der Regler wird so adjustiert, daß seine elektrischen Kontakte geschlossen sind, wenn im Verbrennungsrohr Gleichgewichtsdruck herrscht. An den Druckregler ist der Primärkreis eines Quecksilberrelais angeschlossen. Der Sekundärkreis des Relais ist mit dem Motor verbunden, der den beweglichen Brenner fortbewegt. Steigt der Druck im Verbrennungsrohr etwa 5 mm über den eingestellten Gleichgewichtsdruck, so wird der Sekundärkreis des Relais geöffnet und dadurch der Motor gestoppt. Die automatische Steuerung wird nur bei der ersten Verbrennung einer Probe verwendet; die Kontrollbestimmung wird ohne Steuerung (mit gleichmäßigem Brennervorschub) durchgeführt. — Außerdem wird zur Konstanthaltung der Temperatur des Bleidioxydofens ein Kontaktthermometer benützt, das genau

auf 180° C einreguliert. An Stelle eines Blasenzählers wird ein Strömungsmesser verwendet, der mit Dioctylsebacat gefüllt ist.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1274—1278 (1959). Texaco Research Center, The Texas Co., Beacon, N. Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 827 (1949); vgl. diese Z. **130**, 447 (1949/50). G. Kainz

Eine neue Methode zur Bestimmung einzelner Elemente in organischen Substanzen beschreiben F. Martin und A. Floret[1]. Zur Einwaage gelangen feste oder flüssige Stoffe in Mengen von einigen Milligramm bis zu 1 g. Die in die Apparatur (4 Abb. im Original) eingebrachte Probe wird trocken destilliert und durch einen Wasserstoffstrom in den Verbrennungsraum geblasen, wo Sauerstoffzutritt stattfindet, so daß die Verbrennung in der Knallgasflamme erfolgt. Die Verbrennungsprodukte werden durch den Gasstrom in einem Kühler kondensiert und in einer Vorlage aufgefangen, die je nach Art der zu bestimmenden Substanz mit verschiedenen eingestellten Lösungen beschickt ist. Die Bestimmungen können dann titrimetrisch oder gravimetrisch ausgeführt werden. Die Gasströme sind so zu regeln, daß möglichst wenig Blasen in der Auffanglösung aufsteigen (2 Blasen je Sekunde). Nach Schluß der Verbrennung wird zuerst der Sauerstoffstrom und dann die Wasserstoffzufuhr abgestellt. Folgende Elemente aus organischen Verbindungen wurden bestimmt: *S*, *Cl*, *Br*, *F*, *J* und *B*.

[1] Chim. analytique **41**, 181—185 (1959). Soc. Usines chim. Rhône Poulenc, Vitry-sur-Seine (Frankreich). B. Rossmann

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zur Bestimmung von Stickstoffoxyden in der Luft* verwenden L. A. Mochov, Ju. F. Udalov und V. S. Chalturin[1] ein Röhrchen mit Silicagel, das mit einem aromatischen Amin und einer Kupplungskomponente getränkt ist. Durch Diazotierung durch die Stickoxyde und Kupplung bildet sich ein Farbstoff, dessen Farbintensität vom Stickoxydgehalt abhängig ist. — *Arbeitsweise.* 1 g Silicagel tränkt man mit 20 ml gesätt. H-Säurelösung in Alkohol, mischt 2 min durch und verdampft den Alkohol. Dann tränkt man mit 20 ml einer 0,5%igen alkoholischen Lösung von p-Aminobenzoesäure und gibt 0,5 ml einer 0,1%igen alkoholischen $NiCl_2$-Lösung (als Katalysator) dazu. Dann wird die Indicatormasse getrocknet und in ein Röhrchen von 80—100 mm Länge und 3—5 mm lichter Weite gefüllt. Beide Enden des Röhrchens werden mit Glaswolle oder Watte und einer 2—3 mm langen Schicht von geglühtem Quarzsand oder Silicagel verschlossen. Zur Bestimmung saugt man etwa 100 ml Luft durch und vergleicht die Färbung mit der von Standardproben. Es werden noch 0,0005 mg/l an Stickoxyden erfaßt. Die Methode ist weitgehend unabhängig von der Temperatur (10—25° C) und der Luftfeuchtigkeit (40—90%).

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 452—453 (1959) [Russisch]. H. Nieswand

Nachweis und Bestimmung von in der Luft vorhandenen Proteinen führen C. O. Thomas und B. B. Baker[1] *durch Pyrolyse unter Bildung von Cyanwasserstoff* durch. Man kann mit dieser Methode noch einige Mikrogramme Protein/l Luft mit einer Genauigkeit von 75% nachweisen. In einer eingehend beschriebenen und abgebildeten Apparatur wird die Luft gesammelt, gefiltert und an einem Heizdraht

auf etwa 500° C erhitzt, wodurch die enthaltenen Proteine zersetzt werden. Der entstehende Cyanwasserstoff wird nach der Silberanoden-Methode von B. B. Baker und J. D. Morrison[2] bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1391—1393 (1959). Southern Res. Inst., Birmingham, Ala. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1306 (1955); vgl. diese Z. **150**, 368 (1956).

Ursula Baumann

V. Kratochvíl, J. Langner und R. Vlasák[1] berichten über *Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Benzidin* in der Luft der Arbeitsräume. Die 3 untersuchten Verfahren beruhen auf dem Kuppeln von tetrazotiertem Benzidin mit 1. dem Na-Salz von Phenyl-I-Säure, 2. dem Bratton-Marshall-Reagens und 3. N-äthyl-1-naphthylamin. Das 2. Verfahren[2] hat den Nachteil, daß die entstandene Farbe unbeständig ist und daß der Farbstoff bei größeren Konzentrationen aus der Lösung ausfällt. Die größte Empfindlichkeit besitzt die Methode 3, mit welcher noch 1 μg Benzidin in 50 ml Lösung bestimmt werden kann. Für Routineanalysen ist die Methode 1 wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit vorzuziehen. — *Methode 1.* 200—500 l Luft werden mit der Geschwindigkeit von 1—3 l/min durch mit je 50 ml 0,1 n Salzsäure beschickte Waschflaschen gesaugt, deren Inhalt nach beendigter Absorption in 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit 0,1 n Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt wird. 5—20 ml der Lösung, welche 0,005—0,1 mg Benzidin enthalten sollen, werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 0,1 n Salzsäure auf 20 ml gebracht. Nach Abkühlen der Lösung auf 0—5° C versetzt man mit 1 ml einer 1%igen Natriumnitritlösung und nach 10 min mit 5 ml einer abgekühlten Lösung des Na-Salzes von Phenyl-I-Säure (0,2 g Phenyl-I-Säure werden in 100 ml Wasser gelöst, auf 0—5° C abgekühlt, mit einer gekühlten Lösung von 12 g Natriumcarbonat in 60 ml Wasser versetzt und mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt). Das Reaktionsgemisch wird weitere 10 min bei 5—10° C gehalten, dann auf 20° C erwärmt und mit Wasser auf 50 ml gebracht. 30 min nach dem Kuppeln wird die Intensität der Färbung bei 530 nm gemessen. Auf gleiche Weise wird eine Blindprobe mit 20 ml 0,1 n Salzsäure durchgeführt. Der Benzidingehalt wird einer (nicht ganz linearen, aber gut reproduzierbaren) Eichkurve entnommen. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 2 μg Benzidin in 50 ml Lösung. — *Methode 3.* 5 ml der durch Durchsaugen von Luft erhaltenen, 0,005—0,05 mg Benzidin in 0,1 n Salzsäure enthaltenden Lösung werden in einem trockenen 50 ml-Meßkolben mit 2 ml n Salzsäure versetzt. Nach Abkühlen auf 0—5° C setzt man 1 ml einer 1%igen Natriumnitritlösung zu, nimmt den Kolben nach 5—10 min aus dem Eisbad, fügt 1 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung von Amidosulfonsäure, NH_2SO_3H, zu und schüttelt den Kolbeninhalt bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Nach Zugabe von 1 ml einer 0,2%igen Lösung von N-Äthyl-1-naphthylaminhydrochlorid in 96%igem Äthanol wird die Lösung mit Äthanol auf 50 ml gebracht. Die zuerst auftretende rotviolette Färbung schlägt nach 15—20 min in Blau um. 1 Std nach Zugabe der Reagenslösung wird die Extinktion bei 623 nm gegen Wasser gemessen und die Extinktion einer Blindprobe mit 5 ml 0,1 n Salzsäure abgezogen. Die Benzidinkonzentration wird mit Hilfe der nahezu linearen Eichkurve ermittelt. Der relative Fehler beträgt $\pm$ 1%.

[1] Chem. Průmysl **9**, 402—406 (1959) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví u. KHES, Pardubice (ČSR). — [2] Večeřa, M., u. J. Petránek: Chem. Listy **48**, 1351 (1954); vgl. diese Z. **147**, 229 (1955).

Lydia Killer

Über den Nachweis von Systox (Diäthylthionophosphorsäureester des β-Oxäthylthioäthyläthers, S) in Luft und organischem Material mittels der Prüfröhrchen-Technik berichtet K. Grosskopf[1]. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft des Thioäthers, mit Edelmetallchloriden, wie $AuCl_3$ ein Addukt des Thioätherschwefels

zu bilden, das durch Einwirkung wäßriger Natrium-N-toluolsulfochloramidlösung (TSC) ein stark gefärbtes Reaktionsprodukt bildet. — *Arbeitsweise.* Man saugt, beispielsweise mittels eines Dräger-Gasspürgerätes Modell 19/31, ein gemessenes Luftvolumen durch das geöffnete Prüfröhrchen, knickt dieses an einer markierten, mit einem Gummischlauch überzogenen Stelle, wodurch die eingeschlossene Ampulle mit TSC-Lösung zerbrochen wird, und bringt die so freigesetzte Reagenslösung durch vorsichtiges Aufstoßen des Röhrchens auf das Trägergel mit dem S-Addukt, wodurch das gefärbte Reaktionsprodukt entwickelt wird. Organisches Material extrahiert man mit reinem Pentan und saugt dieses durch das Prüfröhrchen. Es läßt sich 1 μg S noch mit Sicherheit nachweisen, durch Bestimmung der Menge durchgesaugter Luft, die eben noch einwandfrei den S-Nachweis gestattet, läßt sich eine halbquantitative Messung durchführen (Skizze des Prüfröhrchens, Eichkurve und Tabelle im Original). Die Reaktion ist spezifisch für S und wird nur durch die Anwesenheit von Ammoniak oder Arsenwasserstoff in der zu prüfenden Luft gestört, wobei bereits vor der „Entwicklung" mit TSC-Lösung eine Braun- bis Schwarzfärbung des Trägergels auftritt.

[1] Chemiker-Ztg. **83**, 115—117 (1959). K. Söllner

Eine spektralphotometrische Titrationsmethode von Kohlendioxyd in Gasen in der Größenordnung von 10^{-4}% beschreiben J. W. Loveland, R. W. Adams, H. H. King jr., F. A. Nowak und L. J. Cali[1]. Als Absorptionsflüssigkeit dient eine 0,0001 n Natronlauge mit Phenolphthalein als Indicator. Titriert wird mit einem für photometrische Titrationen umgebauten Spektralphotometer bei 555 nm (Beckman Modell B). Zur Bestimmung wird zunächst die gesamte Apparatur (3 Abb. im Original) mit CO_2-freiem Stickstoff gespült. Alle Zu- und Abführungen sind mit Ascarite-Filtern zur Absorption von CO_2 gesichert. Zur Bestimmung des Blindwertes gibt man eine genau abgemessene Menge der Absorptionsflüssigkeit (1 l 0,0001 n Natronlauge mit 5 ml einer 0,3%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung) in die Titrationszelle, titriert schubweise mit einer 0,002 n Salzsäure und trägt in üblicher Weise die Extinktion gegen Milliliter verbrauchte Säure auf. Zur Durchführung der Analyse nimmt man dieselbe Menge Absorptionsflüssigkeit, läßt sie in einer Vigreux-Kolonne mit dem Probegas (20 l) bei einer Strömungsgeschwindigkeit bis 100 ml/min reagieren, läßt nach der Reaktion in die Titrationszelle abfließen und titriert photometrisch wie bei der Bestimmung des Blindwertes angegeben bis zur Konstanz des Photometerausschlages. Der Gehalt an Kohlendioxyd (in ppm) errechnet sich nach folgender Gleichung: Gehalt $CO_2 = 2200\, NT(B-A)/CP$ · (B = ml Säureverbrauch des Blindwertes, A = ml Säureverbrauch der Probe, N = Normalität der Säure, C = Volumen der Probenmenge = $C \cdot 28{,}32$ l, P = Barometerstand, T = absolute Temperatur). Andere saure Gase dürfen nicht vorhanden sein. Für die apparative Anordnung muß wegen der vielen Einzelheiten auf das Original verwiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1008—1010 (1959). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa. (USA). H. Specker

Wasseruntersuchung. *Eine spektralphotometrische Bestimmungsmethode für 0,2—1,4 mg/l Jodid und für 5—7,1 mg/l Bromid neben einem Chloridüberschuß* beschreiben A. G. Collins und J. W. Watkins[1]. Man oxydiert das Jodid mit Nitrit, extrahiert mit Tetrachlorkohlenstoff und photometriert bei 517 nm. Nach Entfernung der Jodide wird das Bromid mit Hypochlorit oxydiert, das Brom mit CCl_4 extrahiert und bei 417 nm photometriert. Die Verff. haben diese Methode zur *Analyse von Wässern* verwendet, *die bei Ölfeldern vorkommen.* — *Ausführung.* Die auf 75 ml verdünnte Probe wird in einem 250 ml-Scheidetrichter mit 15 ml Tetrachlorkohlenstoff und einem Stück Bromphenolblaupapier versetzt. Mit 9 n Schwefel-

säure wird der p_H-Wert der Lösung jetzt auf 5 (grün) gebracht. Nach Zusatz von 1 ml $10^0{}_0$iger Kaliumnitritlösung wird kräftig geschüttelt. Man wiederholt diese Extraktion so lange, bis kein Jod mehr extrahiert wird, füllt die vereinigten Jodextrakte auf 60 ml mit CCl_4 auf und photometriert bei 517 nm. — Zur Lösung, aus der das Jod extrahiert worden ist, gibt man 10 ml 18 n Schwefelsäure, 0,2 g Calciumhypochlorit und 15 ml CCl_4. Man extrahiert wiederum, bis kein Brom mehr extrahiert wird, füllt die vereinigten Bromextrakte auf 60 ml auf und photometriert bei 417 nm. — Es werden Eichkurven hergestellt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1182—1184 (1959). Petroleum Exp. Stat., Bartlesville, Okla. (USA). KLAUS BRODERSEN

Zur N-Bestimmung in Metallen und Legierungen destillieren A. I. PONOMAREV und A. A. ASTANINA[1] das aus den Nitriden gebildete Ammoniak mit Wasserdampf ab und messen den p_H-Wert des Destillats mit einem Universalindicator. — *Arbeitsweise.* 0,1—3,0 g des Metalls werden mit der passenden Säure in Lösung gebracht, der Säureüberschuß wird abgeraucht und der Rückstand in 100—150 ml Wasser gelöst. Dann destilliert man unter Zusatz von 50 ml $50^0{}_0$iger Natronlauge (Apparatur und Beschreibung im Original) mit Wasserdampf etwa 15 min, das Destillat füllt man auf 50 ml auf. 5 Tr. dieser Lösung tüpfelt man mit 2 Tr. Universalindicatorlösung und vergleicht mit einer Skala von geeichten Lichtfiltern. — Der Universalindicator wird folgendermaßen hergestellt: 0,1 g Bromthymolblau werden in 50 ml Äthanol gelöst, mit 150 ml bidest. Wasser versetzt und auf 80° C erhitzt. Dann gibt man 3 ml 0,05 n Natronlauge dazu. — 0,05 g Methylrot löst man in 50 ml Äthanol, verdünnt mit 200 ml bidest. Wasser und erhitzt auf 90° C. Man gibt 3,75 ml 0,05 n Natronlauge dazu und mischt die beiden Lösungen nach Abkühlung im Verhältnis 1:1. — Alle übrigen Reagentien müssen ammoniakfrei sein, Säuren werden bidestilliert. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,2 μg N/1 ml.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 234—238 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) A. A. Baikov-Inst. f. Metallurgie, Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. K. HERTZOG

Die polarographische Analyse von Verunreinigungen in quecksilberlöslichen Metallen läßt sich nach R. L. FAIRCLOTH[1] durch folgende Vorbehandlung sicherstellen: In 10 ml Quecksilber, die mit 2 ml 1 n Salzsäure, die $0{,}4^0{}_0$ Quecksilber(I)-chlorid enthält, überschichtet sind, wird z. B. 1 g *Wismut* im verschlossenen Gefäß und unter Stickstoff gelöst, gegebenenfalls unter Erwärmen des Quecksilbers; anschließend wird 15 min kräftig geschüttelt und schnell ein abgemessenes Volumen der wäßrigen Phase in das Polarographiergefäß übergeführt, von Sauerstoff befreit und polarographiert. Die quantitative Auswertung z. B. des *Bleigehalts im Wismut* erfolgt durch ein zweites Polarogramm nach Zugabe einer bekannten Bleimenge. Durch das Schütteln mit Quecksilber erfolgt eine elektrochemische Anreicherung: Das gebildete Wismutamalgam nimmt ein durch den Bi-Gehalt im Amalgam und in der Salzsäure bestimmtes Potential an, das durch Verunreinigungen des Wismuts nur wenig beeinflußt wird. Ist das Standardpotential der metallischen Verunreinigung (z. B. Pb) hinreichend negativer als dieses Potential, so geht diese in die wäßrige Phase über und wird dort angereichert. Die Bi-Konzentration der wäßrigen Phase wird durch die Quecksilber(I)-chloridzugabe kontrolliert (Redoxgleichgewicht zwischen Hg und Bi). Bei Polarographie mit dem Square-wave-Polarographen lassen sich nach dieser Methode noch 0,5 ppm Pb in Bi auf $\pm\ 2^0{}_0$ genau bestimmen. — In gleicher Weise kann *Zn in Cd* (mit Kaliumchloridlösung statt Salzsäure und mit nur $0{,}25^0{}_0$ Quecksilber(I)-chlorid), *Co oder Zn in Pb* oder *Zn in Tl* analysiert werden. — Die Methode ist auch zur *Spurenanalyse in Salzlösungen* verwendbar: Werden z. B. 20 ml Sodalösung (von Sauerstoff befreit) mit 10 ml Quecksilber geschüttelt, welches 10^{-3} m ist an Zn, so erfolgt eine Anreicherung

aller elektropositiveren Verunreinigungen wie *Cu*, *Pb*, *Cd* in der Amalgamphase, die dann mit 2 ml 1 n Salzsäure und Quecksilber(I)-chlorid dem Amalgam wieder entzogen werden können. Erreicht wird eine 10fache Anreicherung.

[1] Talanta (London) **2**, 135—141 (1959). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). K. Cruse

Zur Isolierung nichtmetallischer Einschlüsse von der Oberfläche polierter Schliffe lösen V. I. Ševčenko und E. N. Alpatov[1] einen Teil der Matrix mit den Einschlüssen unter mikroskopischer Beobachtung anodisch ab, während der restliche Schliff durch einen Paraffinüberzug vor der Auflösung bewahrt wird. Nach etwa 10 min langer Elektrolyse (Cu als Kathode) in neutraler 6%iger $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösung mit 7% NaCl und 0,2% Citronensäure bei 0,5—0,8 A/cm² trennen sich die Einschlüsse vom Grundmetall, fallen in den Elektrolysenbecher, und können nun untersucht werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 442—444 (1959). [Russisch] Ukrainisch. Röhrenwerk. O. Gautsch

Untersuchungen zur Bestimmung von Nickel in Rohkupfer durch Wechselstrompolarographie haben K. Itsuki, F. Suzuki und F. Sato[1] ausgeführt und empfehlen als optimale Bedingung die Verwendung einer Grundlösung aus KCN (1 m) und Natriumhydroxyd (1,5 m) mit 4% Natriumsulfit. Nickel kann dann zusammen mit Blei nach der früher angegebenen Methode für die Pb-Analyse in Rohkupfer bestimmt werden, wenn ein bekannter Pb-Zusatz zur Eliminierung von Schwankungen des Bleigehalts gemacht wird.

[1] Jap. Analyst **8**, 239—244 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass ref.) Osaka Refinery, Mitsubishi Metal a. Mining Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

Für die Bestimmung von Kupfer und Zink in Messing und Bronze setzen H. V. Malmstadt und T. P. Hadjioannou[1] das gleiche automatische Gerät zur spektralphotometrischen Titration ein, das sie bereits früher beschrieben[2] und zur Analyse von Calcium und Magnesium in Dolomit und Kalkstein benutzt haben. Das Gerät wird unter der Bezeichnung „spectro-electro"-Titrator in den USA industriell hergestellt. Verff. bestimmen das Kupfer jodometrisch. Die Absorptionsbanden des freien Jods bei der Wellenlänge 390 nm ergeben ein ausgezeichnetes Endpunktssignal für die Titration. Die Summe von Kupfer und Zink wird komplexometrisch mit ÄDTA unter Verwendung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) als Indicator bestimmt; diese Titration erfolgt bei 575 nm. Zink ergibt sich aus der Differenz. Die Zuflußrate der Titrationsmittel betrug 3 ml/min; es wird dabei eine geringe, aber gut reproduzierbare Menge übertitriert. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Probegut werden in 8 ml Salpetersäure (1:1) gelöst, unter leichtem Erwärmen auf 3—4 ml eingeengt, mit 80 ml Wasser verdünnt, fast zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak zur Ausfällung von Blei, Mangan und Zinn auf p_H 8—9 eingestellt. Man zentrifugiert 2—3 min bei 2000 U/min, überführt die überstehende Flüssigkeit in einen 500 ml-Meßkolben, löst den Niederschlag in Salzsäure auf und wiederholt die Fällung je nach Menge der störenden Ionen wegen der Gefahr des Einschlusses von Kupfer und Zink 1—2mal. Die überstehende Flüssigkeit wird jeweils in den Meßkolben gegeben und schließlich aufgefüllt. — *Kupferbestimmung.* 10 ml davon werden in ein 50 ml-Becherglas pipettiert, mit 25 ml entionisiertem und mit CO_2 von Sauerstoff befreitem Wasser verdünnt, mit Salzsäure (1:3) auf p_H 4 eingestellt und 2 ml Pufferlösung (162 ml 1 n Essigsäure + 38 ml 1 n Natriumacetatlösung) sowie 4—5 g Kaliumjodid zugefügt. Dann wird mit 0,025 m Natriumthiosulfatlösung automatisch titriert. — *Summe Kupfer und Zink.* 5 ml der Auffüllung werden mit 25 ml wäßrigem Alkohol (1:1) versetzt. Man stellt wieder p_H 4 ein,

gibt 2 ml Pufferlösung zu und erhitzt zum Kochen. Nach Zusatz von 3 Tr. 0,1%iger methanolischer PAN-Indicatorlösung wird mit 0,01 m ÄDTA-Lösung automatisch titriert. — Die Titrationszeit beträgt 2—3 min, die Temperatur bei Ende der Titration 55—65° C, die Gesamtanalysenzeit 20 min.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 41—46 (1959). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Malmstadt, H. V., u. T. P. Hadjiioannou: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 563 (1959); vgl. diese Z. **169**, 283 (1959). S. Eckhard

Komplexometrische Bestimmung von Zink, Blei und Cadmium in Messing und Bronzen. Nach A. I. Lazarev und V. I. Lazareva[1] können Zn, Cd und Pb von den störenden Metallen als Chlorokomplexe am Anioniten An2F aus 1,5 bis 0,25 n Salzsäure getrennt werden. Sie werden anschließend mit Wasser eluiert und komplexometrisch titriert. — *Analysengang.* 0,25 g der Legierung löst man in der Wärme in 5 ml 1:1 verd. Salpetersäure und 5 ml 1:1 verd. Salzsäure. Man dampft auf 2—3 ml ein, versetzt mit 15 ml 6 n Salzsäure und verdünnt auf 50 ml. Die Lösung gibt man durch den Ionenaustauscher mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min und wäscht mit 150 ml 2 n Salzsäure nach. Cu, Fe und Al können im Filtrat bestimmt werden. Zur Adsorption von Zn muß der Ionenaustauscher vorher mit 100 ml 2 n Salzsäure vorbehandelt sein. Das Zn kann dann mit 150 ml Wasser eluiert werden. Die Zinklösung neutralisiert man mit 1:1 verd. Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, versetzt mit 10 ml Ammoniakpufferlösung (5 g NH_4Cl und 25 ml 25%iger Ammoniak auf 250 ml aufgefüllt), 3 Tr. 1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 6 Tr. saurem Chromblau K als Indicator. Dann titriert man mit 0,1 n oder 0,05 n ÄDTA-Lösung. - Bei Cd-haltigen Legierungen verfährt man ähnlich wie bei Zink, doch muß der Ionenaustauscher hier mit 100 ml 1 n Salzsäure vorbehandelt werden. Die Lösung für den Ionenaustausch soll 1 n an Salzsäure sein, Cu wird mit 250 ml 1 n Salzsäure ausgewaschen. Titriert wird wie bei Zn unter Zusatz von 1 Tr. Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und Chromblau — Zur Bleibestimmung in Bronzen soll die Lösung 3,5 n an Salzsäure sein, um einen Niederschlag von Bleiphosphat zu vermeiden. Der Ionenaustauscher wird wie bei Cd beschrieben vorbehandelt. Cu wird mit 200 ml 1 n Salzsäure ausgewaschen. Blei wird mit 150 ml Wasser eluiert, die Lösung mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung neutralisiert; die Trübung bringt man mit etwas Salzsäure wieder in Lösung. Dazu gibt man 15 ml Weinsäurepufferlösung (10 g Weinsäure und 90 ml Wasser, mit 25%igem Ammoniak gegen Methylorange neutralisiert, 35 ml 25%iges Ammoniak, 5 g NH_4Cl und 65 ml Wasser zugefügt), 1 Tr. Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung sowie 6 Tr. Chromdunkelblau und titriert mit 0,05 n ÄDTA-Lösung. Man kann auch einen Überschuß an ÄDTA-Lösung zugeben und mit Zinklösung zurücktitrieren.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 542—544 (1959) [Russisch]. Industrie-Inst. Kujbyšev. H. Nieswand

Nickel in Kupfer-Nickellegierungen bestimmen M. C. Steele und L. J. England[1] spektralphotometrisch in salpetersaurer Lösung. — *Arbeitsweise.* Man löst 1 g Probegut in 10 ml Salpetersäure (D 1,4), entfernt die nitrosen Gase durch Kochen und fügt nach Abkühlung bis auf 80° C 10 ml Phosphorsäure (1:10) zu. Dann läßt man abkühlen, überführt in einen 25 ml-Meßkolben und füllt auf. Ausgefallene Metazinnsäure, Kieselsäure und Kohlenstoff trüben die Lösung und werden durch Filtration entfernt. Man photometriert bei 3900 Å gegen eine Vergleichslösung mit etwa 1% weniger Nickel als in der Probe erwartet wird. Einwaagen hochreinen Nickels und Kupfers im erwarteten Konzentrationsverhältnis werden in gleicher Weise behandelt und dienen zur Aufstellung von Eichkurven. Das Verfahren wurde

mit einem Beckman-Spektralphotometer B und zylindrischen 2 cm-Küvetten für Gehalte von 1—32% Ni erprobt. Die photometrierte Lösung darf keine Chlorionen enthalten, da Kupferchlorid bei 3900 Å ebenfalls stark absorbiert. Die Temperatur der Lösung muß auf 1° C genau eingehalten werden. Die Störelemente Sn, Si und C werden durch Filtration entfernt. Störung durch Eisenphosphat kann vernachlässigt werden. Mangan stört nicht, wenn der Phosphorsäurezusatz erst nach Abkühlung auf 80° C erfolgt, da so die Bildung von Permanganat sicher vermieden werden kann.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 555—558 (1959). Metal Manufactures Ltd. Port Kembla (Australien). S. Eckhard

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von Berylliummetall durch Aktivierungsanalyse. Die untere Grenze für die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung von Sauerstoff in Beryllium liegt bei 0,1% Sauerstoff. Bei der Aktivierungsmethode nach R. F. Coleman und J. L. Perkin[1] kann massives Metall analysiert werden. Es wird mit einem Fluß von 14,5 MeV Neutronen bestrahlt. Die β^--Aktivität von ^{16}N, entstanden in der Reaktion $^{16}O(n, p)\,^{16}N$, mit der Halbwertszeit 7,4 sec wird gezählt und mit der Aktivität einer gleich großen Probe mit bekanntem Sauerstoffgehalt von 0,32—1,6% (im Vakuum gesinterte Mischungen von Be mit BeO) verglichen. — Neutronen mit der Energie 14,5 MeV werden durch Bestrahlen von Zirkoniumtritid mit 500 KeV Deuteronen bei einem Neutronen-Output von 10^{10} n/sec erhalten. Die Bestrahlungszeiten von 1—10 sec können scharf durch eine mechanische Sperre des Deuteriumstromes erreicht werden. Mit dem höchsten Neutronenfluß konnte noch ein Sauerstoffgehalt von 0,001% festgestellt werden. — Die Gegenwart anderer Isotope mit Halbwertszeiten zwischen 5 und 15 sec von S, Si, Al, Mg und F vergrößern den Fehler der Sauerstoffbestimmung über 10%, wenn ihr Gehalt das 1-, 20-, 10-, 10- und 0,1fache des Sauerstoffgehalts übersteigt. Als Nachteil für die Methode wird angegeben, daß die Proben und Vergleichsstandards maschinell geformt werden müssen.

[1] Analyst **84**, 233—236 (1959). Atomic Weapons Res. Establ., Aldermaston, Berks. (England). H. Haug

Die Bestimmung von Cadmium in Magnesiumlegierungen führen A. I. Busev und L. Ja. Poljak durch Fällung mit Nickeldiäthyldithiophosphat(I) durch. Der Niederschlag von der Zusammensetzung $[(C_2H_5O)_2PS_2]_2Cd$ kann gravimetrisch oder jodometrisch bestimmt werden. Mg, Zn, Al, Zr und Mn stören hierbei nicht. — *a) Gravimetrisches Verfahren.* 0,2—0,5 g der Probe werden unter Erwärmen in 15 ml Schwefelsäure (1:5) unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure (1:1) gelöst. Bei Gegenwart von viel Zirkonium gibt man 2—3 ml Salpetersäure hinzu. Nach Abkühlen versetzt man die Lösung mit 15 ml einer 0,05 n Lösung von I. Man filtriert nach 1 Std ab, wäscht 5—6mal mit einer gesätt. wäßrigen Lösung von I und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Der Umrechnungsfaktor auf Cadmium ist 0,2328. Bestimmungsgrenze: 0,05% Cd. — *b) Jodometrische Bestimmung.* Der ausgewaschene Niederschlag wird in einen Meßkolben übergeführt, in etwas Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gegen Methylrot neutralisiert und mit 1 ml Säure im Überschuß versetzt. Dann wird unter gutem Rühren nach Stärkezusatz mit 0,05 n Jodlösung titriert. — Die nach beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse zeigen eine Fehlerbreite von weniger als $\pm$ 1% im Bereich von 2—20% Cd.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 668—669 (1959) [Russisch]. — [2] Busev, A. I., u. M. I. Ivanjutin: Ž. anal. Chim. **11**, 523 (1956); **13**, 18, 312 (1958); vgl. diese Z. **158**, 39 (1957), **165**, 445 (1959); **167**, 51 (1959). H. Wunderlich

Ein polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Thallium und Blei in metallischem Cadmium beschreiben V. A. Cimmergakl und Z. A. Krasnova[1]. Das Thallium wird aus der Probe durch Schmelzen mit Zinkchlorid und Ammoniumchlorid extrahiert. Aus dem von Tl befreiten Rest wird der größte Teil des Cadmiums durch Erhitzen im Wasserstoffstrom verflüchtigt. Die Bleibestimmung erfolgt im Rückstand. *Ausführung.* 1—20 g Cadmiumspäne werden mit einem Gemisch von Kalium- und Ammoniumacetat geschmolzen, um etwa anwesendes Zink zu entziehen und zu bestimmen[2]. Zur Thalliumbestimmung werden die Acetate nach dem Erkalten durch Waschen entfernt; das Cadmium wird anschließend in einem feuerfesten Glaskolben mit 1,5 g (1 ml 75%ige Lösung) bleifreiem Zinkchlorid und 1 g Ammoniumchlorid geschmolzen. Die erstarrte Zinkchloridschmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung in eine Porzellanschale übertragen und nach Zusatz von 3 ml Salpetersäure auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird noch einmal mit etwas Salpetersäure übergossen und eingedampft, darauf mit wenig Hydrazinsulfat und Wasser versetzt und nochmals eingedampft. Dem Rückstand werden 0,5 g Citronensäure und 5 ml einer 25%igen Ammoniaklösung zugegeben, die Lösung wird in einen 10 ml-Meßkolben übergeführt, mit 0,2 ml einer 0,5%igen Gelatine- oder Carboxymethylcelluloselösung und wenig Natriumsulfit (oder Ascorbinsäure) versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In der Lösung wird das Thallium polarographisch bestimmt und das Ergebnis mit einer Blindprobe korrigiert. Die nach der Extraktion von Thallium zurückgebliebene Schmelze dient zur *Bestimmung des Bleis.* Wenn sie mehr als 0,01% Blei enthält, wird 0,5 g eingewogen und in 10 ml Salzsäure und 0,5 ml Salpetersäure gelöst. Es wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand 2mal mit Salzsäure befeuchtet und wieder eingedampft. Der Rückstand wird mit 0,1 n Salzsäure in einen 10 ml-Meßkolben gespült, mit 0,2 ml einer 0,5%igen Carboxymethylcelluloselösung versetzt und bis zur Marke aufgefüllt. Aus der Lösung im Polarographiergefäß wird der gelöste Sauerstoff durch Einleiten von Wasserstoff entfernt und das Blei neben Kupfer polarographisch ermittelt. Das Resultat wird wie oben mit einer Blindprobe korrigiert. Bei Anwesenheit von kleineren Mengen Blei werden 10—20 g des von Tl befreiten Cadmiums in ein Porzellanschiffchen eingewogen und dieses in ein an einer Seite verschlossenes Quarzrohr (Länge 20 cm, ∅ 1,8—2,0 cm) eingebracht. Das Rohr ist nach der offenen Seite etwas nach unten geneigt. Die Öffnung wird mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen 2 Rohre (ein langes Porzellanrohr und ein kurzes Glasrohr) führen. Durch das Porzellanrohr wird Wasserstoff eingeleitet und nach Entfernen der Luft wird das Quarzrohr mittels eines elektrischen Ofens auf 650—700° C erhitzt, um das Cadmium zu verdampfen. Das Einleiten wird fortgesetzt, bis nur noch 0,3 –0,5 g der Probe vorhanden sind, in welcher alle nichtflüchtigen Bestandteile enthalten sind. Zur Bestimmung von Kupfer und Blei wird wie beschrieben verfahren. Mittels der Methode können noch 0,001% Thallium und 0,0005% Blei mit guter Genauigkeit bestimmt werden.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 501—504 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. Ukrain. SSR. — [2] Cimmergakl, V. A., u. Z. A. Krasnova: Ukrain. chim. Ž. **24**, 786 (646?) C (1958); vgl. diese Z. **172**, 385 (1960). Lydia Killer

Magnesium von 0,0001% an aufwärts in hochreinem Aluminium bestimmen C. A. Youngdahl und F. E. DeBoer[1] nach vorheriger Anreicherung durch Destillation. Eine gut gereinigte 10 g-Probe wird auf einer Graphitplatte unter einer Glasglocke, die an ein Vakuumsystem angeschlossen ist, durch Induktion bei 10^{-5} Torr bis knapp unter den Schmelzpunkt des Aluminiums bis zur völligen Entgasung erhitzt. Dann wird die Temperatur für 10—15 min auf 925 1000° C gesteigert, wobei der Druck ebenfalls auf 10^{-5} Torr gehalten wird. Die Graphitplatte

muß von sehr hoher Reinheit sein; sie wurde außerdem vorher hoch erhitzt. Nach der Abkühlung wird das auf den Wänden der Glasglocke niedergeschlagene Metall mit Säure herausgelöst. Verff. bestimmen das Magnesium in dieser Lösung spektrographisch, weisen aber darauf hin, daß nach der Anreicherung jede andere konventionelle Mg-Bestimmung durchführbar ist. Auch andere flüchtige Verunreinigungen wie *Zn*, *Pb*, *Bi* und *Cd* können in dieser Lösung bestimmt werden. Durch die angegebenen Temperatur- und Zeittoleranzen bei der Destillation wird das Analysenergebnis beeinflußt. Diese Fehler liegen jedoch innerhalb derer, die durch die spektrographische Analyse bedingt sind, so daß aus den wenigen mitgeteilten Zahlen keine besonderen Schlüsse gezogen werden können.

[1] Nature (London) **184**, 54—55 (1959). Argonne Nat. Lab. Lemont, Ill. (USA).
S. Eckhard

Für die spektralanalytische Bestimmung von Bor in Aluminium arbeiten B. Weszprémy und T. Török[1] ein Verfahren aus. Da Standards nicht zur Verfügung standen, wurden mit Lösungen bekannten Borgehaltes nach Scheibe-Rivas Bor enthaltende Reinstaluminium-Proben als sekundäre Standards geeicht. Als Analysenlinien dienen B 2497,72/Al 2567,98. Wegen des geringen Eisengehaltes von Reinstaluminium ist die Störung der Linie Fe 2497,82 gering, da jedoch bei höherem Eisengehalt die Störung bemerkbar ist, wird die Linie Fe 2486,35 als Kontrollinie herangezogen. Unter Anwendung von Niederspannungs-Funkenanregung beträgt der quadratische Fehler $\pm$ 5,7%.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **19**, 357—361 (1959). Csepel Eisen- und Metallwerke, Budapest (Ungarn). J. Plank

Zur Bestimmung von Uran in Thorium bestrahlen Garin-Bonnet, H. Faraggi, J. Erler und J. F. Petit[1] die Probe im Reaktor und messen anschließend die Aktivität, die in erster Linie durch den Urangehalt gegeben ist, mit Hilfe der photographischen Platte. Die vom Thorium ausgesandten α-Strahlen können durch Berechnung berücksichtigt werden. Man kann sie auch dadurch ausschalten, daß man die Platte vor der Entwicklung 45 min in einen Raum mit Wasserstoffperoxyd stellt, wobei das von α-Teilchen und Protonen herrührende latente Bild seine Entwicklungsfähigkeit einbüßt. — Das Verfahren wurde angewandt, um die *Reinigung von Thorium* beim Zonenschmelzverfahren zu *verfolgen*.

[1] Mém. Sci. Rev. Métall. **56**, 14—18 (1959). G. Denk

Zur Erkennung und Bestimmung von Verunreinigungen in Silicium, das als Material für Halbleiter verwendet wird, haben T. Nakai, S. Yajima, I. Fujii und M. Okada[1] die Neutronenaktivierungsanalyse verwendet. Die Verff. bestrahlen die Proben im Reaktor mit einem Fluß von $2 \cdot 10^{11}$ Neutronen/sec/cm^2, arbeiten radiochemisch mit einem Ionenaustauscher auf und benutzen die γ-Spektroskopie zur Identifizierung der gebildeten Radionuklide. Zur Trennung am Anionenaustauscher werden die in salzsaurer Lösung vorliegenden Chlorokomplexe verwendet. Im einzelnen haben die Verff. folgende Nachweisempfindlichkeiten erreicht: *$4 \cdot 10^{-3}$ µg Arsen*, *$3 \cdot 10^{-3}$ µg Kupfer*, *$1 \cdot 10^{-3}$ µg Antimon*, *$2 \cdot 10^{-2}$ µg Cadmium*, *$1 \cdot 10^{-1}$ µg Zink*, *$3 \cdot 10^{-3}$ µg Natrium*, *$3 \cdot 10^{-3}$ µg Gallium* und *4 µg Eisen*.

[1] Jap. Analyst **8**, 367—372 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Jap. Atom. Energ. Res. Inst. und Shibaura Electric Co. Ltd. und Gov. Chem. Res. Inst. Tokyo (Japan). Klaus Brodersen

Sauerstoff und Stickstoff in metallischem Titan und in Titanlegierungen bestimmen W. A. Dupraw und H. J. O'Neill[1] durch Umsetzung mit Bromtrifluorid. Viele *Metalloxyde* setzen sich mit BrF_3 zu freiem Brom, Sauerstoff und den

entsprechenden Metallfluoriden um[2]. *Nitride* reagieren entsprechend. Oxydsauerstoffgehalte und Nitridstickstoff in Metallen können so grundsätzlich bestimmt werden. In Titan liegen aber kleine Gehalte an diesen Gasen nicht chemisch gebunden vor. *Metallisches Titan* reagiert ebenfalls mit BrF_3, und zwar unter Bildung von TiF_4 und freiem Brom, wobei die auf den Zwischengitterplätzen sitzenden Gase molekular in Freiheit gesetzt werden. Verff. benutzen die von H. R. Hoekstra und J. J. Katz[3] für die direkte Bestimmung von Sauerstoff in Oxyden der selteneren Metalle angegebene Apparatur. Die auf Grund der Umsetzung mit BrF_3 erhaltenen Sauerstoffwerte stimmen gut mit den nach der Vakuumschmelzmethode erhaltenen überein. Bei aluminium- und eisenfreien Proben decken sich auch die Stickstoffwerte mit denen, die nach dem Kjeldahl-Verfahren erhalten wurden. Bei Anwesenheit von Aluminium und Eisen sinkt dagegen die Stickstoffausbeute.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1104—1107 (1959). Inst. Technol., Chicago, Ill. (USA). — [2] Emeléus, H. J., u. A. A. Woolf: J. chem. Soc. (London) **1950**, 164. — [3] Analyt. Chemistry **25**, 1608 (1953); vgl. diese Z. **144**, 223 (1955). S. Eckhard

Mit der Bestimmung von Kobalt in Titan und Zirkonium sowie deren Legierungen in Konzentrationen unter 0,002% Co, wie dies für Reaktorwerkstoffe gefordert wird, befassen sich D. F. Wood und R. T. Clark[1]. Um das bekannte Verfahren der *Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-salz* bis herab zu Gehalten von 0,0002% Co empfindlich genug zu gestalten, wird das überschüssige Reagens mit Brom zerstört. Das Maximum der Absorption des Kobaltkomplexes liegt bei 420 nm; im selben Wellenlängengebiet adsorbiert auch Nitroso-R-salz sehr stark. Bei 580 nm kann die Absorption des Nitroso-R-salzes vernachlässigt werden; man muß dann eine beträchtliche Intensitätsminderung des Kobaltfarbkomplexes hinnehmen. Die Zerstörung des Reagensüberschusses ermöglicht die Extinktionsmessung bei 420 nm. Einflüsse von Temperatur und Menge des zugegebenen Reagenses werden behandelt sowie Angaben über Störelemente und Vorschläge zur Beseitigung der *Störeinflüsse* gemacht. *Kupfer*, das bereits ab 0,025% stört, kann beim Lösen der Proben vor der Zugabe oxydierender Säuren in metallischer Form abfiltriert werden, *Zinn* wird nach Zugabe von Brom bei 300° C als Bromid verflüchtigt (weniger als 0,1% Sn stört nicht), die Störung durch *Nickel* (über 0,1%) und durch *Vanadium* (über 0,25%) kann durch einen Überschuß an Reagens beseitigt werden, *Molybdän* (ab 0,005%) stört nicht, wenn es in den 6wertigen Zustand überführt wird. Der Einfluß von *Chrom* wird schließlich berücksichtigt, indem man im Kompensationsverfahren eine nicht angefärbte chromhaltige Lösung mißt. 0,25% Cr können vernachlässigt werden. Die Standardabweichung im Bereich von 20 ppm Co wird für das Verfahren mit 0,3 ppm Co angegeben.

[1] Talanta (London) **2**, 1—11 (1959). Kynoch Works, Witton, Birmingham (England). S. Eckhard

Zur spektrochemischen Bestimmung der Verunreinigungen in Zirkonium und einigen Zirkoniumverbindungen empfehlen A. N. Zaidel, L. V. Lipis und K. I. Petrov[1] das bereits beschriebene Verdampfungsverfahren[2–5]. — *Analysenvorschrift.* Die Zirkoniumverbindungen, wie auch das Metall, werden zuerst durch Erhitzung auf 700—800° C in Zirkoniumdioxyd übergeführt. Die Verunreinigungen werden dann bei 2000—2100° C aus dem Zirkoniumdioxyd verdampft. B, Bi, Cd, Cr, Fe, K, Na, Li, Ni, Mn, Pb, Sb, Sn und Si entweichen in 1—1,5 min praktisch vollständig, Al und Mg in erheblichem Maße. Merkliche Verdampfung von Zirkoniumdioxyd beginnt erst über 2100° C. Die Verdampfung der Verunreinigungen im Vakuum ($\sim$ 0,01 mm Hg) ergibt größere Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Bestimmung für alle angeführten Elemente mit Ausnahme von Bi, Cd,

Pb, Sb und Sn. Als Bezugselemente werden Gallium und Kobalt ($1 \cdot 10^{-2}$ %) verwendet. Die Verunreinigungen werden unter früher beschriebenen Aufnahmebedingungen in folgenden Konzentrationsbereichen bestimmt: Al 3082,2 von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ %, Si 2881,6 von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ %, Mg 2852, 1 von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ %, Bi 3067,7 von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ %, Sn 2840,0 von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ %, Pb 2833,1 von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ % (Bezugslinie Ga 2874,2); B 2496,8 von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ %, Cd 2288,0 von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ %, Sb 2598,1 von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ % (Bezugslinie Ga 2500,2); Fe 2410,5 von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ %, Fe 2382,0 von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ %, Ni 2316,0 von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ % (Bezugslinie Co 2363,3); Mn 2593,7 von $3 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ %, Cr 2843,2 von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ % (Bezugslinie Co 2580,3); Li 6707,8 von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ %, Na 5889,9 von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ %, K 7664,9 von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ % (bestimmt nach absoluten Schwärzungen). Die Reproduzierbarkeit beträgt 8—20% für einzelne Elemente. Die Nachweisgrenzen sind dieselben wie bei der Analyse von ThO_2 und BeO[3] nach diesem Verfahren.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 497—500 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). — [2] Zaidel, A. N., N. I. Kaliteevskij, L. V. Lipis, M. P. Čajka u. Ju. I. Beljaev: Ž. anal. Chim. **11**, 21 (1956); vgl. diese Z. **156**, 30 (1957). — [3] Zaidel, A. N., N. I. Kaliteevskij, L. V. Lipis u. M. P. Čajka: Ž. anal. Chim. **12**, 17 (1957); vgl. diese Z. **158**, 199 (1957). — [4] Beljaev, Ju. I., u. A. N. Zaidel: Ž. anal. Chim. **12**, 30 (1957); vgl. diese Z. **158**, 200 (1957). — [5] Zacharov, E. I., L. V. Lipis u. K. I. Petrov: Ž. anal. Chim. **14**, 135 (1959); vgl. diese Z. **171** 287 (1959). D. Vukanović

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Molybdän in Legierungen, auch neben größeren Titanmengen, gründet R. B. Golubcova[1] auf die Reaktion mit dem von Ju. A. Bankovskij[2] in die Analyse eingeführten *8-Mercaptochinolin (Thiooxin)*. Molybdän bildet mit 8-Mercaptochinolin einen grüngefärbten Komplex von der Zusammensetzung $MoO_2(C_9H_6NS) \cdot H_2O$, welcher mit Toluol extrahiert werden kann. 0,2 μg Mo können bei der Grenzverdünnung 1:10^6 noch an der Grünfärbung erkannt werden. Das Beersche Gesetz ist unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift im Konzentrationsbereich 1—10 μg Mo/ml erfüllt. Bei p_H 1 wird die Bestimmung von 1 μg Mo nicht gestört durch Al (1800fache Menge), Ti (750), Ni (150), V^V (100), Fe (55) (bei Zusatz von Ascorbinsäure), W^{VI} (10) (Zusatz von Phosphorsäure), Cr^{III} (10) und Co (3). — *Ausführung.* 10 mg des Stahles werden in einem kleinen Becherglas in 5 ml konz. Salzsäure unter Zusatz von 5 Tr. Salpetersäure gelöst. Dann wird 3mal mit je 1,5 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht. Man versetzt mit 1,5 ml Wasser und — bei Gegenwart von Wolfram — mit 1 ml konz. Phosphorsäure und erwärmt vorsichtig bis zur völligen Lösung des Bodensatzes. Die klare Lösung wird auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Stammlösung werden 1—3 ml in einen Schüttelzylinder pipettiert. Dazu gibt man (in dieser Reihenfolge!) : 2 ml 2,5 n Salzsäure, 2 ml Wasser, 1 ml 10%ige Ascorbinsäure (bei Gegenwart von Wolfram statt dessen 1 ml konz. Phosphorsäure) und 1 ml 5%ige 8-Mercaptochinolinlösung (5 g Reagens gelöst in 25 ml konz. Salzsäure und 75 ml Wasser). Man mischt gut, extrahiert (3 min schütteln) die grüne Komplexverbindung mit 2 ml Toluol und vergleicht die Farbe mit einer Skala von Standardlösungen, die analog behandelt wurden. Zur spektrophotometrischen Bestimmung empfiehlt sich, 5 ml der Stammlösung einzusetzen und mit 5 ml Toluol zu extrahieren. Man mißt die Extinktion der organischen Phase bei 420 nm und berechnet daraus an Hand einer Eichgeraden den Gehalt an Molybdän. Für Titanlegierungen wird folgende Abänderung empfohlen: 10 mg werden in 5 ml konz. Schwefelsäure unter Zusatz von 7 Tr. konz. Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird 3mal mit Schwefelsäure abgeraucht und bei Gehalten bis zu 5% Wolfram mit 1,5 ml

konz. Phosphorsäure, bei Gehalten über 5% Wolfram noch mit 1,5 ml 5%iger Bernsteinsäure versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und wie oben weiterbehandelt. Für Legierungen mit 0,6–12,2% Mo überschreitet bei dieser Methode der Fehler nicht 1,75%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 493–496 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Metallurg. Inst. „A. A. Bajkov", Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. — [2] Siehe u. a. Ju. A. Bankovskij, A. F. Ievinš u. E. A. Lukša: Ž. anal. Chim. **14**, 222 (1959); vgl. diese Z. **174**, 152 (1960). H. Wunderlich

Die flammenphotometrische Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in metallischem Wolfram und Wolframoxyden versuchten A. Hegedüs J. Neugebauer und M. Dvorszky[1]. Die unmittelbare Bestimmung ist wegen der intensiven Strahlung von Wolfram in der Flamme nicht möglich, daher wurde Wolfram durch Sublimation entfernt. Zur Bestimmung von Natrium kann Wolfram bzw. bei 300–350° C getrocknetes Wolframoxyd im Tetrachlorkohlenstoff-Luftstrom bei 600° C verflüchtigt werden und es verbleibt im Schiffchen aus Hartglas oder Quarz (Platin ist nicht geeignet!) ein Chloridrückstand, nach dessen Auflösen in Salzsäure, Natrium flammenphotometrisch unter Anwendung des Metallinterferenzfilters SIF 589a gemessen wird. Sind über 0,1% Magnesiumchlorid oder Borsäure zugegen, gelingt die vollständige Verflüchtigung auch in mehr als 1 Std nicht. Kalium kann in dieser Weise nicht bestimmt werden, weil das Hartglasschiffchen Kalium adsorbiert und etwa die äquivalente Menge Natrium freisetzt. Auch Quarz adsorbiert Kalium. Wenn aber die Verflüchtigung des Wolframs bei 450° C bewerkstelligt wird, können Kalium und Natrium gemeinsam bei Verwendung eines Quarzschiffchens bestimmt werden. Eigentlich ist die Kaliumbestimmung nach Entfernen des Wolframs nach einer Trennung auszuführen. Die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium mit dem Filter SIF 624a gibt nach der Verflüchtigung des Wolframs einschlägige, aber niedrigere Ergebnisse und bei größeren Einwaagen gelingt die vollständige Verflüchtigung des Wolframs nicht, wodurch die intensive Strahlung des verbliebenen Wolframs zu unrichtigen Ergebnissen führt. Es konnte festgestellt werden, daß hierfür Silicium verantwortlich ist. Wenn neben Wolfram Silicium vorhanden ist, kann Wolfram nicht vollständig verflüchtigt werden und daher ergibt sich stets ein höherer Calciumgehalt. Das Verfahren ist nicht brauchbar, wenn die Wolfram- bzw. Wolframoxydprobe bei 600° C nicht binnen 30–60 min ohne Zurücklassen von Wolframverbindungen verflüchtigt ist.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 159–164 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Forschungsinst. industr. Fernmeldetechnik, Budapest (Ungarn).
J. Plank

Eisen, Stahl. G. Hartleif und H. Kornfeld[1] setzen die Berichtreihe[2] über *Erfahrungen mit direkt registrierenden Spektrographen im Eisenhüttenlaboratorium* fort. Der Bericht beruht auf Arbeiten mit einem 1,5 m Konkavgittergerät in Runge-Paschen-Aufstellung, 24400 Strich/cm, 6,95 Å/mm Dispersion, Auflösungsvermögen $\lambda/\Delta\lambda$ etwa 49000, beides in der 1. Spektrenordnung. Verff. benutzen zur Analyse weicher Stahlsorten die Anregungsbedingungen 40 μF; 360 μH; 50 Ω, für legierte Stähle mit mehr als 0,3% C 10 μF; 50 μH; 5 Ω und für Thomasmischereisen einen 20 kV-Funken mit 7000 pF und Restinduktivität. Interessant sind die mitgeteilten Ergebnisse der Untersuchung von Thomasstahlvorproben. 72% der Schmelzen im Betrieb wiesen Phosphorgehalte unter 0,1% auf und konnten daher nicht mehr am Aussehen der Bruchproben beurteilt werden. Die durchgeführte spektrometrische Überwachung führte zur Aufstellung einer Abbrandkurve für den Phosphor mit der Nachblasezeit. Die Festlegung der Nachblasezeit durch den

Phosphorgehalt der Vorprobe genügt, um die Phosphorgehalte der Fertigproben auf den geforderten engen Bereich zu beschränken.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 485—488 (1959). — [2] Vgl. diese Z. **173**, 321 (1960). S. Eckhard

P. Dickens und A. Bähr[1] benutzen eine ähnliche Anregung wie G. Hartleif und H. Kornfeld[2]. Das zur Desoxydation zugesetzte Aluminium stört bei der Manganbestimmung mit der bogenähnlichen Anregung häufig in unübersehbarer Weise, sobald der Aluminiumgehalt der Probe 0,2% überschreitet. Bei der funkenähnlichen Entladungsart wird selbst bei 0,5% Al noch kein Einfluß beobachtet. Verff. geben daher nach ihren bisherigen Erfahrungen den Bedingungen 10 μF; 50 μH; 5 Ω, soweit anwendbar, den Vorzug vor 50 μF; 360 μH; 50 Ω. Durch organisatorische Maßnahmen in Betrieb und Laboratorium wird erreicht, daß sich vom Eintauchen des Probelöffels in die Stahlschmelze bis zur Ankunft des Analysenergebnisses im Thomaswerk eine Gesamtzeit von $3^1/_2$ min ergibt, die man in der Zukunft noch auf 3 min senken will.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 489—491 (1959). — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 485 (1959); vgl. vorstehendes Referat. S. Eckhard

V. Mathien, M. Lacomble und L. Charlet[1] erörtern die *betrieblichen Erfahrungen in einem belgischen Stahlwerk mit zwei nacheinander eingesetzten Spektrometern*, die beide einen Krümmungsradius des Gitters von 2 m haben. Arbeitsweise und Organisation wurden allmählich den betrieblichen Bedingungen angepaßt; heute sind die entwickelten Verfahren für die Fertigungsüberwachung unentbehrlich geworden. Besondere Bemerkungen: Die Desoxydation der Stahlproben wird mit Calcium-Silicium, nur im Falle geforderter Si-Bestimmung mit Aluminium ausgeführt. Bei Gußeisen mit hohem Si-Gehalt wird ein Zusatz von Tellur gemacht, um die Ausscheidung von Graphit zu vermeiden. Die Benutzung von Wolfram-Gegenelektroden wird erwähnt, aber nicht näher erläutert. Der Bericht enthält eine ausführliche Tabelle mit den erreichten Standardabweichungen und Variationskoeffizienten.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **30**, 493—496 (1959). S. Eckhard

Magnesium in Gußeisen bestimmt K. G. McLaren[1] komplexometrisch nach vorheriger verteilungschromatographischer Abtrennung der störenden Elemente in einer Cellulosekolonne. — *Arbeitsvorschrift.* Man löst 1 g Probegut in 30 ml 5 n Salzsäure, oxydiert in der Wärme mit 5 ml 15 n Salpetersäure, dampft ein und röstet dann 5 min bei 200° C. Man nimmt mit 15 ml 10 n Salzsäure auf, gibt 25 ml Wasser zu, erhitzt bis fast zum Sieden und filtriert ab. Man wäscht mit Salzsäure und heißem Wasser, engt das Filtrat bis fast zur Trockne ein und nimmt mit 4 ml 10 n Salzsäure auf. Die abgekühlte Lösung versetzt man mit 10 ml Waschlösung (98 ml Methyläthylketon + 2 ml 10 n Salzsäure), rührt gründlich und gibt auf die nacheinander mit 50 ml n Salzsäure, 150 ml Wasser, 50 ml Methyläthylketon und 100 ml Waschlösung präparierte Kolonne. Mit 2 ml-Portionen der Waschlösung wäscht man nach. Man verwirft das so erhaltene Gesamtfiltrat von etwa 100 ml und eluiert die in der Kolonne zurückgehaltenen Metalle mit 80 ml 1%iger Salzsäure. Das Eluat versetzt man mit 1 g Ammoniumchlorid und macht mit 2 ml 5 n Ammoniak im Überschuß ammoniakalisch. Dann erhitzt man zum Kochen und gibt tropfenweise 2 ml 10%ige Ammoniumoxalatlösung zu. Man filtriert den Niederschlag ab und wäscht 2mal mit Wasser. Das Filtrat versetzt man mit 10 ml 10%iger KCN-Lösung, 4 ml Pufferlösung (6,75 g NH_4Cl + 57 ml 15 n Ammoniak auf 100 ml) und 1 g Ascorbinsäure, füllt auf 150 ml auf, gibt 4 Tr. 1%ige Eriochromschwarzlösung [in Äthanol-Triäthanolamin (1:1)] zu und titriert das Magnesium

mit ÄDTA-Lösung (3,7 g/l) bis zum klaren blauen Endpunkt. — V, Ti und Cr werden vollständig, Al und Ni weitgehend von der Kolonne zurückgehalten. In Standardlösungen aus reinem Eisen wurde das zugefügte Magnesium quantitativ wiedergefunden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 165–169 (1959). Defence Standards Labs., Sydney (Australien). S. Eckhard

Zur photometrischen Aluminiumbestimmung in Stählen verwendet U. T. Hill[1] das Nitrierungsprodukt des Eriochromcyanins R sowohl zur direkten Erfassung des Aluminiums in Kohlenstoff- und niedrig legierten Stählen (Methode 2) als auch nach der Abtrennung des Aluminiums mit Natriumhydroxyd bei hochlegierten Stählen (Methode 1). Der bei der Laugentrennung immer auftretende Aluminiumverlust wird durch Zugabe von Zink und Bor vermieden. Bei der direkten Aluminiumbestimmung hingegen wird Ascorbinsäure zur Maskierung des Eisens und geringer Mengen anderer störender Elemente benutzt. — *Arbeitsweise. Methode 1. Säurelösliches Aluminium.* 1 g Probe wird in einem 150 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml Salzsäure (1+1) und 15 ml 3 n Salpetersäure versetzt und bei mäßiger Wärme gelöst. Um den Kohlenstoff zu oxydieren, werden 0,25–0,50 g festes Natriumpersulfat zugefügt und 1–2 min gekocht. Nach dem Verdünnen auf etwa 75 ml werden etwa 0,25 g granuliertes Zink und — wenn das Zink fast gelöst ist — noch 0,7 g Borsäure zugegeben. Die heiße Lösung wird langsam in einen Polyäthylenbecher, in dem sich 15 g festes NaOH befinden, gegossen und anschließend mit 100 ml Wasser verdünnt, in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt, bis zur Marke aufgefüllt und gemischt. Anschließend wird die Mischung in den Polyäthylenbecher zurückgegeben und absitzen gelassen. Die ersten durch ein Whatman-Filter Nr. 41 H abfiltrierten 25 ml werden verworfen, von den zweiten 25 ml werden genau 5 ml in einen 50 ml-Meßkolben überführt und dort mit 2–3 Tr. 1%iger 8-Hydroxychinolinlösung in Tetrachlorkohlenstoff und 2 Tr. 1%iger Nitrophenolindicatorlösung versetzt. Dann wird mit 3 n Salzsäure titriert, bis die Farbe von Gelb nach Farblos umschlägt, und es werden noch 3 Tr. als Überschuß zugegeben. Zum Anfärben werden 5 ml einer 0,035%igen Spezialeriochromcyanin R-Lösung hinzugefügt. (Herstellung der Eriochromcyaninlösung: 0,3500 g Eriochromcyanin R werden in einem trockenen Becherglas mit 2 ml Salpetersäure (D 1,20) versetzt und bei Raumtemperatur 2 min, bis die Farbe orangerot geworden ist, gerührt. Dann wird mit 75 ml Wasser versetzt, 0,25 g Harnstoff zugefügt und auf 1 l aufgefüllt.) Die mit der Farblösung versetzte Lösung wird nach 2 min mit 5 ml Ammoniumacetatpuffer auf p_H 5,8 gebracht, und nach 7 min wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Photometrierung wird gegen eine aluminiumfreie Eisenlösung, die alle Stufen mitmachte, bei 535 nm mit einem 0,03 mm-Schlitz in einer 1 cm-Küvette durchgeführt. Aus geeigneten Standardproben oder durch Zugabe bekannter Aluminiummengen zu Reineisenlösungen wird die Eichkurve aufgestellt. — *Säureunlösliches Aluminium.* 1 g Probe wird wie oben in Salz- und Salpetersäure gelöst, filtriert und der mit verd. Salzsäure und heißem Wasser gewaschene Niederschlag in einem Platintiegel verascht, geglüht und mit einer geringen Menge Natriumpyrosulfat aufgeschmolzen. Die kalte Schmelze wird in 10 ml 3 n Salzsäure und etwa 25 ml Wasser gelöst. Anschließend wird wie oben eine Laugentrennung durchgeführt, wonach in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt und gemischt wird. Von dieser Lösung werden 5 ml abgenommen, in einen 50 ml-Meßkolben überführt und wie oben beschrieben weiterbehandelt. — *Methode 2.* 0,5000 g Probe werden in einem kalibrierten 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml 3 n Salpetersäure auf der Heizplatte gelöst. Nach dem Auskochen der Stickoxyde wird etwas gesätt. Kaliumpermanganatlösung zugefügt und 1–2 min gekocht. Der

Überschuß an Kaliumpermanganat wird durch tropfenweise Zugabe 10%iger Natriumnitritlösung zerstört. Nach dem weiteren Auskochen der Stickoxyde wird abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und gemischt. 5 ml dieser Lösung werden in einen 25 ml-Meßkolben überführt, 5 ml 1%ige Ascorbinsäurelösung und 5 ml der Spezialcriochromcyanin R-Lösung (siehe oben) zugegeben. Nach 1 min bringt man mit 5 ml Natriumacetatpuffer auf p_H 5,5, und die Lösung wird 2—3 min stehen gelassen, aufgefüllt und gegen eine aluminiumfreie Eisenlösung wie bei Methode 1 photometriert. Mit diesen Methoden wurden sehr gute Ergebnisse sowohl bei Gußeisen als auch bei Titan- und sonstigen niedrig- und hochlegierten Stählen erzielt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 429—431 (1959). Inland Steel Co., East Chicago, Ill. (USA). H. Malissa

Über die Carbidanalyse von weißem Gußeisen berichtet I. E. Lev[1]. Durch anodische Auflösung des Eisens werden die Carbide freigelegt, während der Ferrit bei entsprechendem Potential in Lösung geht. Als Proben werden metallographische Schliffe verwendet, deren Oberfläche, außer an der interessierenden Stelle, mit Lack gegen Auflösung geschützt worden ist. Die anfallenden Cementitteilchen wurden dann mit Hilfe einer Lackschicht an der Probenoberfläche festgehalten, so daß das Potential des Cementits in 1 n $FeSO_4$-Lösung, in 1 n KCl-Lösung, in 0,5%iger Citronensäurelösung und in 0,3 n Salzsäure gemessen werden konnte, um die Auflösungsbedingungen des Carbids festzustellen. Diese Potentialmessungen ergaben, daß der für weißes Gußeisen geeignetste Elektrolyt 0,3 n Salzsäure ist. Eine Stromdichte von 20 mA/cm² (besser von 10—15 mA/cm²) hat einen genügenden Abstand der Auflösungspotentiale von Ferrit und Cementit zur Folge, während sich bei 30 mA/cm² der Cementit schon aufzulösen beginnt. Die Elektrolyse soll 3 Std bei Raumtemperatur durchgeführt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 656—658 (1959) [Russisch]. Metallurg. Inst. Dnjepropetrovsk. O. Gautsch

Eine photometrische Schnellbestimmung von Niob ohne Abtrennung von Eisen und anderen Begleitelementen führt K. Mukaewaki[1] nach einem Molybdänblauverfahren durch. *Arbeitsweise für vanadiumfreie Stähle.* 0,1—0,5 mg Probegut werden in einem 30 ml-Platintiegel in einem Säuregemisch von 10 ml Salpetersäure und 5 ml Flußsäure gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Schwefelsäure (1+2) wird bis zum Rauchen eingeengt. Bei Zimmertemperatur fügt man 10 ml Wasser und 5 ml Flußsäure (1+50) zu und füllt in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf. 10 ml davon werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 10 ml Wasser, 2,5 ml 0,06%iger Dinatriumhydrogenphosphatlösung und 5 ml 2%iger Ammoniummolybdatlösung aus der Pipette versetzt. Nach 15 min werden rasch 10 ml Schwefelsäure (1+2) zugegeben; genau 30 sec nach dieser Zugabe (Stoppuhr!) werden 4 ml 0,5%iger $SnCl_2$-Lösung zugefügt. Es wird sofort mit Wasser aufgefüllt und unter Benutzung des Filters S 70 photometriert. Zeitdauer 25—30 min. — *Arbeitsweise in Gegenwart von* > *0,05 mg V.* Man löst die Probe in 20 ml Königswasser, fügt 20 ml 60%ige Perchlorsäure zu und engt bis zum Rauchen ein. Nach Abkühlen versetzt man mit 200 ml Wasser, 5 ml Salzsäure, 5 g wasserfreiem Natriumsulfit sowie etwas aschefreiem Filterbrei. Zur Abscheidung der Erdsäuren läßt man 5 min kochen, hält dann 30 min bei 60° C, filtriert, wäscht mehrfach mit 2%iger Salzsäure und veraschet schließlich bei heller Rotglut im Platintiegel. Man löst die Oxyde mit 10 ml Schwefelsäure (1+2), 5 ml Salpetersäure sowie 5 ml Flußsäure und verfährt weiter wie oben beschrieben.

[1] Jap. Analyst **8**, 219—225 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Tokushu Steel Tube Co. (Japan). S. Eckhard

R. Rosotte und E. Jaudon[1] bestimmen *kleine Gehalte an Niob (< 0,5%) und Tantal (< 0,05%) in rostfreien Stählen* nach Abscheidung ihrer Oxyde spektralphotometrisch mit Hilfe des *Tantal-Brenzcatechinkomplexes* (Absorptionsmaximum 395 nm) und des *Niobrhodanidkomplexes* (385 μm). Nach umfanreichen Untersuchungen über den Einfluß der Menge der Reagentien und der Störelemente sowie Betrachtungen über Vor- und Nachteile der aus der Literatur bekannten Analysenverfahren wird für Tantal auf den Arbeiten von A. Rosenheim und E. Roehrich[2] sowie B. Sarma und J. Gupta[3], für Niob auf der Arbeit von A. Bacon und G. W. C. Milner[4] aufgebaut und die folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben: Die Oxyde von Niob und Tantal werden mit $KHSO_4(NaHSO_4)$ aufgeschlossen und in bekannter Weise, bei wolframhaltigen Stählen mit entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen, abgetrennt. Die geglühten Oxyde werden im Platintiegel leicht angefeuchtet und mit 5 ml 40%iger Flußsäure und 2 ml Schwefelsäure (1:1) gelöst und bis zum Erscheinen weißer Schwefelsäuredämpfe abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml einer „Verdünnungslösung" (25 g krist. Oxalsäure und 40 g krist. Ammoniumoxalat auf 1 l Wasser) aufgenommen. (Der Ausdruck „Pufferlösung" wird von den Verff. bewußt vermieden.) Bei Auftreten einer Trübung wird schwach erwärmt. Schließlich wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt (A). Wenn sehr wenig Oxyde erwartet werden, halbiert man die Reagensmengen und füllt nur auf 50 ml auf. Da Titan mit Brenzcatechin ebenfalls einen absorbierenden Komplex bildet und häufig in geringer Menge zusammen mit den Erdsäuren abgeschieden wird, nimmt man zunächst 10 ml (A) für eine Titanbestimmung ab, um später den Tantaleichlösungen die gleiche Menge Titan zusetzen zu können. Für die Titanbestimmung wird das früher von Verff. beschriebene[5] Chromotropsäureverfahren benutzt. *Tantal.* Man versetzt 5 ml (A) mit 10 ml Brenzcatechinreagens (40 g Brenzcatechin, 50 ml „Verdünnungslösung" auf 100 ml Wasser) und füllt auf 25 ml auf. In 1 cm-Küvetten photometriert man gegen eine gleiche Reagensmenge enthaltende Blindlösung. *Niob.* In einen 250 ml-Scheidetrichter gibt man folgende Lösungen: 20 ml Salzsäure (1:1), 5 bis höchstens 10 ml (A) entsprechend 20—80 μg Nb, notfalls (A) vorher verdünnen, 0,5 ml 45%ige $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure, 20 ml 50%ige Natriumrhodanidlösung und 35 ml Äthylacetat, nach jeder Zugabe vermischt man gut. Man schüttelt mit dem Äthylacetat mindestens 1 min, läßt absitzen, verwirft die wäßrige Phase, füllt die organische Phase in einem 50 ml-Meßkolben mit Äthylacetat auf und photometriert in 1 cm-Küvetten. Die Eichungen erfolgen durch Auflösung von Niob*metall* und Tantaloxyd und entsprechender Behandlung. Der Wert des Verfahrens wird von den Verff. vor allem in der Möglichkeit gesehen, Eichungen für spektrographische Analysen durchführen zu können (Standardproben mit bekannten Niob- und Tantalgehalten sind wohl auch nicht erhältlich).

[1] Chim. analytique **41**, 229—239 (1959). IRSID, Saint-Germain-en-Laye (Frankreich). — [2] Z. anorg. allg. Chem. **204**, 342 (1932). — [3] J. Indian chem. Soc. **32**, 285 (1955); vgl. diese Z. **150**, 293 (1956). — [4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 129 (1956); vgl. diese Z. **155**, 373 (1957). — [5] Rosotte, R., u. E. Jaudon: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 149 (1952); vgl. diese Z. **138**, 220 (1953).

S. Eckhard

J. Fodor[1] gibt ein Verfahren zur *Bestimmung des Wolframgehaltes von legierten Stählen* durch β, γ-Rückstrahlung an. Als β-Strahler genügender Lebensdauer wurde ^{204}Tl auf die innere, polierte Oberfläche eines Kupferkonus von 45° Steilheit elektrolytisch aufgetragen, auf die Stahlprobe gelegt und die Rückstrahlung mit Hilfe eines Photomultipiers gemessen. Der Zusammenhang zwischen Wolframgehalt und Rückstrahlung wurde mit genau analysierten Wolframstahlproben

ermittelt und festgestellt, daß die Ergebnisse oberhalb 4% Wolfram verglichen mit der chemischen Analyse sehr genau sind.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **19**, 327—335 (1959). Csepel Eisen- u. Metallwerke, Budapest (Ungarn). J. Plank

Für die Bestimmung von Wolfram und Molybdän in Schnelldrehstählen gibt B. É. Jaboulay[1] ein gewichtsanalytisches Verfahren an, das auf der Fällung von Wolframsäure mit Cinchonin und auf der Fällung von Molybdän als Bleimolybdat beruht. — *Arbeitsweise.* 1,5 g feine Stahlspäne werden mit 20 ml Salzsäure (D 1,18) und 20 ml Wasser unter Erwärmen gelöst, dann vorsichtig mit 5 ml verd. Salpetersäure und 5 ml Wasser versetzt und bis zur Bildung gelber Wolframsäure erhitzt. Man engt bis zur Sirupkonsistenz ein, nimmt mit 5 ml verd. Salzsäure und 20 ml Wasser auf, läßt 5 min sieden, gibt 50 ml Wasser zu und läßt erneut 15 min kochen, gibt 5—6 Tr. Cinchoninlösung [10 g in 80 ml Salzsäure (1:1)] zu und filtriert nach einigen Minuten. Man wäscht den Niederschlag mit wenig verd. Cinchoninlösung. Wenn sich das Filtrat nach einiger Zeit trübt, wird es am nächsten Tage nochmals filtriert und dann für die Molybdänbestimmung beiseitegestellt. (Filtrat 1). Der Niederschlag wird bei 500—520° C geglüht und gewogen (a), dann zur Erfassung der Verunreinigungen in einer Platinschale mit 3—5 g Pyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze löst man mit 100 ml Wasser, gibt 10 ml Ammoniak zu, läßt aufkochen und filtriert (Filtrat 2). Man löst den Niederschlag mit 5 ml verd. Salzsäure und 50 ml Wasser, versetzt die Lösung mit 50 ml Wasser + 10 ml Ammoniak, erhitzt zum Sieden und filtriert (Filtrat 3). Filter und Niederschlag werden gewaschen, geglüht und gewogen (b = Fe_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2). Aus den vereinigten Filtraten 2 und 3 wird Molybdän mit Schwefelwasserstoff gefällt, nachdem man 1 g Weinsäure zugegeben und mit Salzsäure gegen Methylorange angesäuert hat. Der Sulfidniederschlag wird bei 500—520° C geglüht und gewogen (c = MoO_3). a-b-c = WO_3. Filtrat 1 stumpft man mit 20 ml 2 n-Lauge ab und gibt in einen 600—700 ml fassenden Trichter mit Hahn und langem Auslauf. Man läßt den Inhalt unter ständigem Rühren in einen Kolben mit 150 ml fast siedender 2 n Lauge in dünnem Strahl einfließen, füllt den Kolbeninhalt auf 500 ml auf, filtriert und entnimmt 250 ml des Filtrates zur Weiterverarbeitung. Man schmelzt Auswaage c bei dunkler Rotglut im Nickeltiegel mit einer NaOH-Pastille, nimmt mit 20 bis 30 ml Wasser auf, füllt auf 40 ml auf, filtriert und fügt 20 ml des Filtrates der letzten 250 ml-Abnahme zu. Diese Lösung, die jetzt alles Molybdän enthält, neutralisiert man in Anwesenheit von Vanadium mit Salzsäure gegen Methylorange, gibt 5—6 Tr. Salzsäure (D 1,18), 10 ml 96—98%ige Ameisensäure und 40 mg Weinsäure zu (um in V^{IV} überzuführen) und läßt 15 min kochen. Dann versetzt man mit 250 ml Wasser, 10 ml 25%iger Ammoniumchloridlösung, 10 ml Bleinitratlösung (35 g/l) und 10 ml Acetatformiatlösung (325 ml Wasser + 38 ml 96 bis 98%ige Ameisensäure + 38 ml Essigsäureanhydrid + 200 ml Ammoniak) und läßt 30 min sieden. Bleimolybdat filtriert man ab, wäscht, glüht und wägt. — (Angaben über die erreichte Genauigkeit fehlen.)

[1] Chim. analytique **41**, 135—136 (1959). S. Eckhard

Eine polarometrische Methode mit rotierender Platinelektrode zur Bestimmung des Kobaltgehaltes von Stählen, Hartmetallen, anderen Legierungen und Silicaten mit Kaliumhexacyanoferrat(III) gibt I. Bozsai[1] an. In einer Ammoniak und Ammoniumtartrat enthaltenden Lösung tritt bei 0,00 Volt (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) weder in Anwesenheit von Kobalt- noch von Hexacyanoferrat(III)-ionen ein nennenswerter Diffusionsstrom auf, daher ist die Platinelektrode bei der Titration gegen die gesätt. Kalomelelektrode auf 0,00 Volt zu polarisieren. Hierdurch wird eine äußere Stromquelle überflüssig, es genügt, die

Kalomelelektrode und die Meßelektrode in die Versuchslösung zu tauchen und mit einem empfindlichen Mikroamperemeter kurz zu schließen. In 300—800 ml Lösung kann bei stehender Elektrode, aber gutem Rühren 1 mg Kobalt bestimmt werden. Die Mikrobestimmung wird mit rotierender Elektrode ausgeführt, es können so in 100 ml Lösung noch 10 μg Kobalt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5% bestimmt werden. Der Endpunkt, d. h. die plötzliche Abnahme des Stromes ist genauer, wenn von der Hexacyanoferrat(III)-maßlösung ein Überschuß zugesetzt wird und dieser mit einer Kobaltchloridmaßlösung gemessen wird. Zur Mikrobestimmung werden der Lösung 10 ml 30%ige Weinsäurelösung, 50 ml konz. Ammoniak und 5 ml Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung (11 g/l) zugesetzt und zur Titration eine 2 mg Kobalt/l enthaltende Maßlösung verwendet. Ungefähr 0,2 ml vor dem Endpunkt beginnt der Strom plötzlich abzunehmen und fällt auf 1—2 Mikroampere. Zur genauen Endpunktbestimmung ist eine graphische Auswertung nötig. Zink, Chrom, Eisen(III), Magnesium, Nickel, Aluminium, Kupfer und die Anionen der üblichen Lösungssäuren stören nicht. Vanadium und Molybdän müssen durch Abrauchen mit Salpetersäure oxydiert werden. Oxydations- und Reduktionsmittel dürfen nicht zugegen sein. Mangan wird mit dem Kobalt titriert. Wenn bei der Analyse eisen- und chromreicher Legierungen eine Abtrennung dieser Metalle mit Zinkoxyd verwendet wird, soll die Fällung in warmer Lösung ohne überschüssiges Zinkoxyd geschehen, um eine Adsorption von Kobalt zu vermeiden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65** 207—211 (1959). [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Eisen- und Metallwerke Csepel, Budapest (Ungarn). J. Plank

Zur Abtrennung von Mikrogrammengen Seltener Erden aus den Metallen Beryllium, Magnesium, Zirkonium, Titan und Uran sowie aus hochlegierten Stählen (Reaktorwerkstoffen) benutzen M. W. Lerner und L. J. Pinto[1] wegen der chemischen Ähnlichkeit Thorium als Spurenfänger, da eine direkte spektrographische Bestimmung der meisten Seltenen Erden sich in diesem Konzentrationsbereich ohne ihre vorherige Abtrennung als unmöglich erwies. Verff. führen bei Beryllium- und Magnesiumproben eine Oxalatfällung unter Thoriumzusatz durch. Die Mitfällung der Seltenen Erden mit dem höchsten Neutronen-Eingangsquerschnitt, *Samarium*, *Europium*, *Gadolinium*, *Dysprosium* und *Erbium* ist praktisch vollständig (mehr als 96%). Die Abtrennung des Thoriums nach der Fällung erfolgt durch eine 8-Hydroxychinolinextraktion nach M. W. Lerner und G. J. Petretic[2]. Die Seltenen Erden werden dann nach dem Verfahren von C. J. Rodden[3] als Oxinate gefällt, wobei Lanthan zugefügt wird. Dieses dient gleichzeitig als Trägersubstanz und als innerer Standard bei der nachfolgenden spektrographischen Bestimmung der Seltenen Erden. Bei rostfreien Stählen sowie Zirkonium-, Titan- und Uranproben werden die Seltenen Erden zusammen mit Thorium als Fluoride gefällt. Diese Fällung wird vollständig, wenn man der fluorwasserstoffsauren, thoriumhaltigen Lösung Ammoniumfluorid zusetzt; das zunächst gelatinöse Thoriumfluorid wird dann rasch zu einem dichten, weißen Niederschlag, der alle Seltenen Erden enthält. Der Niederschlag ist in einem Salpetersäure-Borsäuregemisch löslich, aus dieser Lösung wird dann die Oxalattrennung und die Hydroxychinolinextraktion vorgenommen. Wegen der Schwerlöslichkeit des Chrom(III)-fluorids ist bei chromlegierten Stählen darauf zu achten, daß Chrom in der Lösung im 6wertigen Zustand vorliegt. Die Wirksamkeit der Verfahren wurde durch die Benutzung radioaktiven Europiums kontrolliert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 549—551 (1959). U.S. Atomic Energy Commission, New Brunswick, N. J. — [2] Analyt. Chemistry **28**, 227 (1956); vgl. diese Z. **153**, 201 (1956). — [3] U.S. Atomic Energy Comm. TID-7003 (Del.) 108 (1956).

S. Eckhard

Die flammenspektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Alkali- und Erdalkalielementen in Silicatgesteinen benutzt V. I. Lebedev[1], wenn die Konzentrationen nicht geringer als 0,001% sind, wobei der Experimentalfehler 5—6% nicht übersteigt. Im optischen System wurde ein doppelter Glasmonochromator benutzt. Hinter der Flamme befand sich ein sphärischer Spiegel, der die Empfindlichkeit der Anordnung verdoppelte. Die Spaltbreiten betrugen 0,05—0,08 mm für Sr und Rb, 0,08—0,12 für Na, K, Li und Ca. Um in besonderen Fällen die Linienintensität des Sr und Co zu verringern, wurden 1,5 mg Al/ml zugesetzt. Die so erzielten Empfindlichkeiten betrugen für Li 0,005, Na 0,003, K 000,5, Rb 0,01, Ca 0,05 und Sr 0,05 μg/ml für reine Salze, benutzt wurde für Li die Linie 670,8, K 766,5, Na 588,9, Rb 780,0 oder 794,7, Ca 549,8 und Sr 460,7 mμ. 0,7—1,0 g Probe werden mit 15—20 ml Flußsäure und 5—10 ml Perchlorsäure behandelt, andere Methoden sind zum Aufschluß unbrauchbar. Durch wiederholtes Abdampfen unter $HClO_4$-Zusatz bis zur Trockenheit wird die überschüssige Flußsäure entfernt. Die erhaltenen Rückstände werden zur Zersetzung der Perchlorate 1 Std auf 500—550° C erhitzt. Dann kocht man mit 50 ml 2 n Salzsäure und 2mal mit Wasser auf. Die dabei in Lösung übergegangenen kleinen Anteile von Al und Fe werden mit NH_4OH entfernt, die Lösung wird in einem 50 ml-Meßkolben aufgefüllt und zur Bestimmung entsprechender Elemente geteilt. Günstige Nachweiskonzentrationen sind für Li bis 30 μg/ml, für Na, K und Rb 50—70 μg/ml, für Ca und Sr bis 100—120 μg/ml. Die Eichkurven werden nach der Methode der Zugaben mit Hilfe von Standarden gewonnen, die außer dem zu bestimmenden Element auch die Begleitelemente in entsprechenden Mengen enthalten.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 283—287 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Geochem. u. anal. Chem. „B. I. Vernadski" Akad. Wiss, Moskau. O. Gautsch

Die quantitative spektralanalytische Bestimmung von Al, Si, Mg, Fe, Mn und Ca in Glimmern unter Verwendung von Wechselstrombogen oder Funken beschreibt V. V. Plastinin[1]. Analysiert wird auf Grund ähnlich zusammengesetzter Standarde, während als Vergleichselement meistens Co (neben Mo und Ni) benutzt wird. Als Analysenlinien dienen folgende Paare: Fe I 2447,71, Co I 2441,05; Al I 3050,08, Co I 3048,89; Si I 2452,14, Co I 2441,05; Mg I 3336,68, Co I 3409,18; Mn I 2595,76, Co I 2441,05; Ca II 3179,33, Co I 3147,06. Die wahrscheinlichen Fehler der Einzelmessungen betragen (in relativen Prozenten) $\pm$ 4,62 für Fe, $\pm$ 5,80 für Al, $\pm$ 3,32 für Si, $\pm$ 6,37 für Mg, $\pm$ 6,95 für Mn und $\pm$ 9,25 für Ca. Die Eichkurven ändern sich mit schwankendem Al- und Mg-Gehalt in der Probe beträchtlich (wegen des Einflusses auf die Verdampfungsgeschwindigkeit in das Plasma). Der große systematische Fehler der Si-Bestimmung (16,7% im Vergleich mit naßchemischen Verfahren) kann vermindert werden, wenn man die synthetischen Standarde durch natürliche Gesteine ersetzt. Die von verschiedenen Stellen des Gesteines entnommene Probe wird gepulvert und gesiebt (150 Maschen). Dem gut durchgemischten Pulver werden Graphit, 1% Co ($CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$) und 0,03% V (V_2O_5), zur leichteren Registrierung der Plasmatemperatur, beigemengt. Die im Verhältnis 1:1 mit dem Standard gemischten Proben werden bei 16 Amp. ~ 4 min angeregt. Bei höheren Gehalten an den Elementen nimmt die Analysengenauigkeit ab. In diesen Fällen ist die Funkenanregung vorzuziehen, bei der mit brikettierten Proben gearbeitet wird.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 577–580 (1959) [Russisch]. Staatsuniv. „A. A. Ždanov", Irkutsk. O. Gautsch

Die photometrische Thoriumbestimmung mit Arsenazo nach vorheriger Extraktion in Erzen und Gesteinen beschreibt L. I. Gerhardt[1]. Das Thorium wird als *Phenylcinchonat* in n-Butanol aus schwachsauren Lösungen (p_H 2,5—4,5) extrahiert

und als Arsenazo-Komplex in Aceton-Butanol-Wasser-Lösungen im Beisein von Wein- und Ascorbinsäure photometriert. Eisen (nach Reduktion mit Ascorbinsäure) Uran, Na, Ce, Seltene Erden, V, Mo und W stören nicht. Der Anwendungsbereich umfaßt 0,005% bis rund 1% Thorium. Der relative Fehler beträgt 5—20%. — *Ausführung.* 5—50 mg der Mineralprobe werden mit 1,5—2 g Natriumperoxyd bei 550° C in der Muffel geschmolzen. Die ausgekühlte Schmelze wird mit 30 ml Wasser heiß ausgelaugt. Der Rückstand wird 2—3 mal mit kaltem Wasser gewaschen und dann auf dem Filter mit 5—10 ml kochender 5%iger Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak gegen Kongorot neutralisiert (p_H 2,5—3,0) und im 25 ml-Meßkolben mit 0,09 n Salzsäure zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (2—10 ml) dieser Lösung wird mit 1—2 mg Ascorbinsäure, 2 ml 1 m Ammoniumacetatlösung versetzt, mit 0,09 n Salzsäure auf 10 ml ergänzt und nach Zugabe von 5 ml 2%iger Lösung von Ammoniumphenylcinchonat in Butanol mit 5 ml n-Butanol 20—40 sec geschüttelt. Die organische Phase wird mit 5—10 ml Aceton, 3 ml 0,05%iger Arsenazolösung in 0,09 n Salzsäure, 1—5 mg Ascorbinsäure und 0,5 ml 10%iger Weinsäurelösung versetzt und mit 0,09 n Salzsäure auf 25 ml aufgefüllt. Nach 1—2 Std wird bei 570 nm photometriert. Die Eichkurve (Gerade) wird mit Thoriumlösungen (0—70 μg Th) unter den gleichen Bedingungen gewonnen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 434—439 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). O. Gautsch

In aluminiumreichen Silicaten bestimmen J. Debras-Guédon und I. Voïnovitch[1] direkt flammenphotometrisch die Elemente *Strontium*, *Calcium*, *Natrium*, *Kalium* und *Lithium* in Gegenwart von Aluminium, Eisen, Titan und Magnesium. Verff. haben in zwei früheren Arbeiten[2] über die nahezu vollständige Unterdrückung der Strontiumemission durch Aluminium, Titan und Eisen berichtet und umgekehrt die intensitätssteigernde Wirkung eines Oxinzusatzes beobachtet. Durch Zugabe eines größeren Überschusses von Oxin in essigsaurer Lösung und genügend verdünnter Salzsäure zur Wiederauflösung des sich bildenden Niederschlages wird der Einfluß der genannten Störionen praktisch vollständig unterdrückt und zusätzlich der Einfluß von Phosphat- und Sulfationen gepuffert. Die Analysenlösung soll nach dem Schwefelsäure-Flußsäureaufschluß auf 100 ml Gesamtmenge 25 ml einer 20%igen essigsauren (2:5) Oxinlösung enthalten. 0,01% SrO konnte neben 40% Al_2O_3 bestimmt werden. Analysenlinien: Na 589, K 766,5, Li 670,8, Sr 460,7 und Ca 422,7 nm. — Diesen bemerkenswerten Einfluß von Oxin in essigsaurer Lösung auf die Linienintensitäten haben J. Debras-Guédon und I. Voïnovitch[3] weiter untersucht und dabei gefunden, daß auch Aluminium, das in wäßriger Lösung in der Flamme kaum angeregt wird, nach Zugabe von Oxin quantitativ analysiert werden kann. Verff. arbeiteten unter den gleichen Bedingungen wie bei der Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien[1]. Benutzt wird die Bande bei 484 nm; aus dem mitgeteilten Diagramm kann man abschätzen, daß die Oxinzugabe in essigsaurer Lösung eine 10—20fache Vergrößerung der Al-Emission hervorruft. — (Bemerk. d. Ref.: Hinsichtlich der Verbesserung der Al-Emission sei hier auch auf die Arbeiten von Eshelman u. Mitarb.[4] hingewiesen, die Methylisobutylketon als Lösungsmittel verwendeten.)

[1] C. R. Acad. Sci. **248**, 3421—3423 (1959). — [2] Debras, J., u. I. Voïnovitch: C. R. Acad. Sci. **247**, 2328 (1958); **248**, 77 (1959). — [3] C. R. Acad. Sci. **249**, 242—244 (1959). Lab. Soc. franç. Ceramique, Paris (Frankreich). — [4] Eshelman, H. C., J. A. Dean, O. Menis u. T. C. Rains: Analyt. Chemistry **31**, 183 (1959); vgl. diese Z. **172**, 123 (1960). S. Eckhard

Für die Bestimmung von Aluminium, Silicium und Eisen in den Flotationsprodukten von Tonen und Bauxiten verwendet Shiou-Chuan Sun[1] die Röntgenfluorescenzspektrophotometrie. Das feingepulverte Material (200 mesh) wird auf

einem Träger aus Polyäthylen in dem Gerät XRD-5 der General-Electric der Bestrahlung ausgesetzt. Die Messung der Al- und Si-Linien erfolgt in Heliumatmosphäre mit 50 kV und 50 Milliamp. unter Verwendung von Äthylendiaminditartrat (d = 4,404 Å), die von Eisen in Luft bei 50 kV und 2 Milliamp. mit Lithiumfluorid (d = 2,014 Å). Mit Mischungen bekannten Gehalts werden Eichkurven aufgenommen. Die Fehler betragen im Durchschnitt 5%, in Extremfällen 11%. Als Zeitbedarf für eine Analyse wird 2 Std angegeben, für Serienanalysen weniger als 1 Std.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1322—1324 (1959). Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa. (USA). G. Denk

Die Bestimmung kleiner Fluormengen in tonerdehaltigen Materialien wird von E. Abrahamczik und W. Merz[1] durch Aufschluß mit $K_2S_2O_7$ bei 750—850° C durchgeführt, wobei HF gebildet wird, das zusammen mit SO_3 durch einen Luftstrom in 1 n Natronlauge geleitet wird. Man destilliert in einer Wasserdampfvakuumdestillationsapparatur aus 20% perchlorsaurer Lösung bis zu einer Konzentration von 40% Perchlorsäure. Der überdestillierte Fluorwasserstoff wird in üblicher Weise mit $Th(NO_3)_4$-Lösung titriert. Bei Verwendung von 1 g Substanz liegt die Erfassungsgrenze bei 0,0005% F mit 2% Genauigkeit für $\geqq$ 0,001% F. — *Arbeitsweise. Aufschluß.* Zum Aufschluß dient ein Quarzdestillationskolben mit seitlich eingeführtem, bis zum Boden führenden Einleitungsrohr für Luft. Er ist durch Schliffübergang mit einer Waschflasche verbunden. Man füllt ein Gemisch aus 1 g gut zerkleinerter Substanz und der 15fachen Menge $K_2S_2O_7$ (bei technischen Produkten noch mehr) in den Kolben und 75 ml 1 n Natronlauge und einige Tropfen Phenolphthalein in die Waschflasche, schließt die Apparatur, stellt den Luftstrom an und erhitzt den Kolben mit einem Gebläse, so daß die Temperatur allmählich bis zur hellen Rotglut steigt. Die Schmelze ist nach 10—15 min völlig klar. Man läßt im Luftstrom erkalten, treibt kondensierte Schwefelsäure durch nochmaliges Erhitzen in die Vorlage und durch Verstärken des Luftstromes die Hauptmenge SO_3 aus der Vorlage heraus. Man überführt die alkalische Lösung in ein Becherglas, versetzt mit 3 ml Perhydrol und dampft auf 10—15 ml ein. *Destillation.* Man überführt die Lösung mit Wasser in eine aus Dampfentwicklungskolben mit Steigrohr und Hahn, Destillationsgefäß und Einfülltrichter, Kühler mit Kühlwasser führender Innenwendel und 2 Waschflaschen bestehenden Apparatur, füllt eine Waschflasche mit 25 ml dest. Wasser und die 2. mit 25 ml 0,1 n Natronlauge, erhitzt das Wasser im Dampfentwicklungskolben zum Sieden, schließt das Destillationsgefäß mit der Probelösung an, kühlt die Waschflaschen mit Eiswasser, schließt Vakuum an und läßt durch den Scheidetrichter so lange 35%ige Perchlorsäure zutropfen, bis das in der Lösung enthaltene Phenolphthalein nach Farblos umschlägt. Man gibt weitere 15 ml 35%ige Perchlorsäure hinzu, leitet 10 min Wasserdampf durch die Lösung, stellt die Wasserdampfzufuhr ab und erwärmt das Destillationsgefäß mit einem Gasbrenner bis zum Sieden der Perchlorsäure, wobei das Phenolphthalein verkohlt. Dann leitet man nochmals 10 min Wasserdampf durch die Lösung. Während der Vorbereitung des Hauptdestillats für die Titration werden nochmals 50 ml überdestilliert, die sofort titriert werden. Liegt der Titrationswert über dem Blindwert, so müssen so lange weitere 50 ml destilliert werden, bis der Blindwert erreicht wird. *Titration.* Zur Titration dampft man die etwa 200 ml betragenden Destillate aus beiden Waschflaschen auf 50 ml ein, versetzt mit 1 ml frisch verd. Indicatorlösung (1 Teil 0,125%ige wäßrige alizarinsulfosaure Natriumlösung und 1 Teil 0,01%ige wäßrige Methylenblaulösung werden vermischt und auf das 5fache Volumen verdünnt), neutralisiert mit 10%iger Perchlorsäure und fügt 6 ml Monochloressigsäurepufferlösung hinzu, wonach der p_H-Wert zwischen 2,6 und 3,4 liegen soll. Zur Bereitung der Pufferlösung werden 47,24 g Monochlor-

essigsäure in 500 ml Wasser gelöst. 200 ml dieser Lösung werden mit 198 ml n-Natronlauge versetzt und nach nochmaliger Zugabe von 200 ml obiger Lösung auf 1000 ml mit dest. Wasser aufgefüllt. Man titriert die Probelösung nun tropfenweise mit 0,01 n bzw. 0,001 n $Th(NO_3)_4$-Lösung mit weißer Unterlage unter dem Titriergefäß bis zum Umschlag von Grün nach Grauviolett, in der Aufsicht beobachtet. 1 ml 0,01 n $Th(NO_3)_4$-Lösung entspricht 0,190 mg F.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 445—455. Badische Anilin-Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen/Rhein. HILDEGARD PLUSKAL

Colorimetrische Bestimmung von Rhenium in Molybdäniten. N. S. POLUEKTOV und L. I. KONONENKO[1] gründen eine Re-Bestimmungsmethode auf die Reduktion von Natriumtellurat mit $SnCl_2$ zu elementarem Tellur, die in saurer Lösung nur in Gegenwart von Re vor sich geht und deren Ausmaß von der Re-Konzentration abhängig ist. Titan und Molybdän stören die Bestimmung. Die Hauptmenge Mo wird beim Aufschluß als $CaMoO_4$ abgetrennt, 92—94% des Rheniums bleiben dabei in Lösung, wie mit Hilfe des Isotops ^{186}Re nachgewiesen wurde. Der Rest Mo wird als Hydroxychinolat mit Chloroform extrahiert, Restspuren Mo und Ti werden mit Weinsäure maskiert. Cu, Tl, Ge, V, Nb, Ta, As, Bi, Cr, W, U, Fe und Zr stören nicht. — *Analysengang.* 0,5—1 g des Erzes vermengt man mit 2 g CaO und durchfeuchtet mit 3 ml 5%iger $Ca(NO_3)_2$-Lösung. Man trocknet, vermischt dann mit weiteren 1—1,5 ml $Ca(NO_3)_2$-Lösung, trocknet wieder ein und glüht 1 Std bei 700—800° C. Die erkaltete Masse kocht man 15 min mit 30—40 ml Wasser aus, filtriert, wäscht 2mal und füllt das Filtrat auf 50 ml auf. 5 ml dieser Lösung versetzt man mit 0,8—1 ml 5%iger Hydroxychinolinlösung und extrahiert mit 8 ml Chloroform. Die wäßrige Phase macht man mit 2 Tr. 20%iger Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch, gibt 0,5 ml Hydroxychinolinlösung dazu und extrahiert mit weiteren 5 ml Chloroform. Man wiederholt die Extraktion nochmals, wobei man 0,5 ml 5%ige Essigsäure zufügt, wenn die Lösung beim Hydroxychinolinzusatz getrübt wird. Die wäßrige Phase erhitzt man in einem graduierten Reagensglas 1 Std im siedenden Wasserbad zur Entfernung des restlichen Chloroforms und füllt auf 10 ml auf. In 3 Reagensgläser gibt man je 0,5—2,5 ml (je nach Re-Gehalt) dieser Lösung. In das zweite Glas gibt man noch 0,05 μg Re (aus einer Standardlösung), in das dritte 0,1 μg Re. Dann füllt man alle Gläser auf 3 ml auf und versetzt mit je 2 ml einer Lösung, die folgendermaßen hergestellt wird: In 20 ml heißer 50%iger Natronlauge löst man 2 g TeO_2 und oxydiert dann mit 15 bis 20 ml Perhydrol. Man kocht einige Minuten, filtriert die erkaltete Lösung, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet den Niederschlag an der Luft. Die Reagenslösung stellt man durch Mischen von 5 ml Natriumtelluratlösung, 2 ml 45%iger Weinsäurelösung, 1,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung und 1,5 ml $SnCl_2$-Lösung (30 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 15 ml konz. Salzsäure) her. — Nach 1 Std kann mit Blau- oder Rotfilter in einer 0,5 cm-Küvette colorimetriert werden. Die Genauigkeit der Bestimmung kann erhöht werden, wenn die Lösung vor dem Colorimetrieren noch längere Zeit steht. Nach 1—1,5stündigem Stehen lassen sich 0,01 μg Re, nach 20 Std noch 0,001 μg Re bestimmen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 548—550 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. UdSSR. H. NIESWAND

Zur raschen spektralphotometrischen Bestimmung der Schwefelgehalte (0,4 bis 30 mg) von Pyrit, Hochofenschlacken, sulfathaltigen Verbindungen usw. mißt S. WAKAMATSU[1] die Extinktion des beim Zusatz von Eisen(III)-ionen in stark perchlorsaurer Lösung entstehenden Sulfato-eisen(III)-komplexes bei 380 nm. Die gegen Blindlösungen gemessenen Extinktionen folgen dem Beerschen Gesetz bei

Sulfatgehalten von etwa 3—60 mg S/50 ml. Sie werden durch kleine Schwankungen der Eisen(III)-perchloratkonzentration nicht beeinflußt. Ihr Temperaturkoeffizient ist mit 0.8%/° C angegeben. Störungen durch Chlorid- und Nitrationen lassen sich durch Abrauchen beheben, dabei treten jedoch merkliche Sulfatverluste auf, wenn die Temperatur 250° C und die Abrauchdauer 5 min überschreiten. Chrom(VI) stört nach Reduktion mit Wasserstoffperoxyd nicht. Auch Arsen(V), Aluminium, Mangan, Kupfer, Kobalt, Ammonium, Natrium, Kalium und Phosphate dürfen in merklicher Menge vorhanden sein. Vanadium(V) und Molybdän(VI) stören erheblich. — *Arbeitsvorschrift.* Bei *wasserlöslichen Sulfatproben* versetzt man einen aliquoten Anteil der wäßrigen Lösung mit einem Gehalt von 0,4—30 mg Schwefel in einem 50 ml-Meßkolben mit 30 ml einer Lösung, die 0,3 g Fe^{III} und 30 ml konz. Perchlorsäure enthält, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 380 nm. *Wasserunlösliche Proben* und *sulfidhaltige Proben* schließt man mit Natriumperoxyd auf, nimmt mit Wasser auf, filtriert und verarbeitet einen aliquoten Anteil des Filtrates nach obenstehender Vorschrift. Beim Vergleich mit gravimetrischen Bestimmungen erweist sich das Verfahren als befriedigend genau.

[1] Jap. Analyst 8, 372—377 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tōto Seikō Co. (Japan). H. Hartkamp

Zur Bestimmung von Platin und Palladium in Erzen und Konzentraten geben M. E. V. Plummer, C. L. Lewis und F. E. Beamish[1] eine neue Methode an. Man schmelzt hierzu die Probe in einem Kohletiegel im Hochfrequenzofen[2] bei 1450° C mit Soda, sammelt die Platinmetalle in einer Eisen-Nickel-Kupfer-Legierung, löst den Regulus, trennt die Platinmetalle mit Hilfe eines Ionenaustauschers ab und bestimmt schließlich Platin und Palladium photometrisch. — *Ausführung.* In dem von Coburn, Beamish und Lewis[2] beschriebenen Ofen wird 1 kg des durch ein 100 mesh-Sieb gebrachten Konzentrates mit 424 g Soda und 270 g Boraxglas im Graphittiegel bei 1035° C geschmolzen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion, die nicht zum Sieden der Schmelze führen soll, erhitzt man auf 1350° C weiter, wobei sich ein Regulus bildet. Nach 15 min schaltet man ab, läßt den auf 30° geneigten Ofen 3 Std lang abkühlen, isoliert den Metallregulus mechanisch und wägt ihn. Der Regulus wird auf dem Dampfbad in 500 ml konz. Salzsäure gelöst. Man fügt zur vollständigen Lösung 10 ml-Portionen konz. Salpetersäure zu, entfernt durch Zugabe von 5 ml-Portionen konz. Salzsäure die nitrosen Gase, verdünnt auf 6 l und bestimmt den p_H-Wert von 10 ml dieser Lösung nach dem Verdünnen auf 100 ml. Ist der p_H-Wert kleiner als 1,5, so muß noch Salzsäure abgeraucht werden. Man setzt dann 500 ml Wasser zu, filtriert und wäscht mit Wasser (Filtrat A). Der unlösliche Teil des Regulus wird auf 600° C erhitzt, im Wasserstoffstrom reduziert, mit Königswasser und Salzsäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 2 Tr. konz. Salzsäure gelöst, mit 25 ml Wasser verdünnt und filtriert. Der Rückstand wird verworfen, das Filtrat mit dem Filtrat A vereinigt. Die vereinigten Filtrate (Lösung B) werden auf 6 l verdünnt und mit Salzsäure auf p_H 1,5 gebracht. Die Lösung wird in 4 Teile geteilt. Je $^1/_4$ der Lösung wird durch eine von vier 70 cm langen Säulen von 4 cm ⌀ gebracht, die 700 g Dowex 50X8 (20 bis 50 mesh) in der H-Form (3 n Salzsäure) enthalten. Die Durchflußdauer soll 1 Std betragen. Jede Säule wird mit 1500 ml Wasser gewaschen. Die 4 Eluate werden jeweils zur Trockne eingedampft. Organische Stoffe werden durch Zusatz von HNO_3 und H_2O_2 zerstört, wonach wieder mit HCl bis fast zur Trockne eingedampft wird. Man setzt zu jeder der 4 Proben 1 ml 40%ige Bromwasserstoffsäure, dampft ab, um Selen zu entfernen, setzt konz. Salzsäure und Methanol zur Borentfernung zu, kocht und dampft zur Trockne ein. Nach Zusatz von 5 ml

2%iger Kochsalzlösung werden die 4 Proben filtriert (Filtrate C), die Rückstände werden auf 400° C erhitzt, mit Königswasser und Salzsäure zur Trockne eingedampft, in je 5 ml Wasser aufgenommen, filtriert, und die Filtrate mit den entsprechenden Filtraten C vereinigt. Man erhält so 4mal 30 ml Lösung, die mit Salzsäure auf p_H 1,5 gebracht werden und jeweils durch 4 cm lange Dowex-50 X8-Kationenaustauschersäulen in der H-Form von 1 cm ∅ gebracht werden. Man wäscht mit je 80 ml Wasser, dampft jedes der 4 Eluate auf etwa 10 ml ein, vereinigt sie, verdünnt im 50 ml-Meßkolben zur Marke und wendet nun die *chromatographische Abtrennung* von N. F. Kember und R. A. Wells[3] für Platin, Palladium, Rhodium, Iridium und Gold an. Die Verff. haben diese Methode nur wenig modifiziert und erhalten die gleichen R_f-Werte wie Kember und Wells. — Zur *photometrischen Platinbestimmung* wird das Papierstück mit dem Platinfleck 10 min lang im 30 ml-Becherglas mit 10 ml 3 m Salzsäure behandelt, dann durch ein Whatman-Filter Nr. 40 in einen 50 ml-Meßkolben filtriert, der 5 ml 1 m Zinn(II)-chloridlösung in 3,5 m Salzsäure enthält. Die Papierextraktion wird wiederholt und dann so lange mit 5 ml-Portionen Wasser fortgesetzt, bis der Meßkolben zur Marke aufgefüllt ist. Man photometriert bei 402 nm. — Den *Palladiumfleck* im Chromatogramm extrahiert man mit Wasser und gibt den Extrakt in einen 50 ml-Meßkolben, der 1 ml 0,5%ige p-Nitrosodimethylanilin-Lösung in 95%igem Äthanol, 1 ml Natriumacetat-Salzsäure-Pufferlösung von p_H 2,2 und 15 ml 95%iges Äthanol enthält. Man photometriert bei 525 nm.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 254—258 (1959). Univ. Toronto (Canada). — [2] Coburn, H. G., F. E. Beamish u. C. L. Lewis: Analyt. Chemistry **28**, 1297 (1956); vgl. diese Z. **155**, 383 (1957). — [3] Analyst **80**, 735 (1955); vgl. diese Z. **151**, 292 (1956).

Klaus Brodersen

Über die spektrochemische Bestimmung von Thorium im Gleichstrombogen berichtet M. D. Marinković[1]. Abweichend von einem von C. W. Dutra und K. J. Murata[2] angegebenen Verfahren, bei dem die *Monazit-Probe* mit einer Mischung von SiO_2, Mikroklin und Fe_2O_3 verdünnt und *Zirkonium als Bezugselement* verwendet wurde, arbeitet Verf. nach E. K. Jaycox[3] mit Kupferoxyd als spektrochemischem Puffer. Zunächst wird das CuO mit 0,555% Zirkonoxyd versetzt. Dann werden 9 Teile dieser Mischung mit 1 Teil Probe vermischt, und schließlich wird auf 2 Teile dieser so verdünnten Probe noch ein Teil Graphitpulver zugegeben. In analoger Weise werden Standardproben mit 1,00, 2,15, 4,63, 10,0 und 21,5% ThO_2 hergestellt, die dann zur Aufstellung einer Eichkurve benutzt werden. Die Anregung erfolgt in üblicher Weise aus einer ausgebohrten Graphitelektrode mit einer Füllung von etwa 35 mg der Analysenmischung und Graphitgegenelektrode bei 10 A Dauerbogenstrom. Analysenlinienpaar ist Th II 2870,4/Zr II 2844,5. Mit diesen Linien aufgenommene Eichkurven sind sowohl mit, als auch ohne Untergrundkorrektur geradlinig und gut mit Meßpunkten belegt. Sie erstrecken sich von 0,1—3%. Als maximaler Fehler, gewonnen aus dem Unterschied zwischen chemischen und spektrochemischen Analysen, werden 8% angegeben.

[1] Bull. Inst. nuclear Sci. „Boris Kidrich" **9**, 215—217 (1959). Inst. Nuclear Res. „Boris Kidrich", Belgrad (Jugoslawien). — [2] Spektrochim. Acta **6**, 373 (1954); vgl. diese Z. **149**, 445 (1956). — [3] Analyt. Chemistry **27**, 347 (1955); vgl. diese Z. **151**, 196 (1956).

J. van Calker

Polarometrische Titration von Thorium in Monazit. Shao-Chun Tung und Er-Kang Wang[1] haben als optimale Bedingungen angegeben: Schmelzen der Probe mit Kaliumhydrogenfluorid und Polarometrie bei 0,75 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode in einer Lösung, die 1,5 n an Aluminiumchlorid ist und

7% Essigsäure und Natriumacetat enthält (p_H 1,7). Der Fehler der Analyse liegt dann bei ± 2%.

[1] Acta chim. sinica **25**, 37 (1959). Inst. Applied Chem., Acad. Sinica (China).
K. Cruse

Bodenuntersuchung. P. Mirone und G. Rossi[1] berichten über die *spektrographische Bestimmung von Spurenelementen in Böden.* Wegen der sehr geringen Konzentration verwenden die Verff. ein Extraktionsverfahren mit Essigsäure und Anreicherung durch Fällung mit organischen Reagentien, wie 8-Hydroxychinolin, Tannin und Thionalid. Für die Bestimmung von *Ag, Co, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti und Zn* werden Germanium und Palladium als Bezugselemente verwendet. Die Anregung erfolgt im Gleichstromdauerbogen bei 5—6 Amp. aus Graphitelektroden von 4 mm ⌀ mit einer Bohrung von 3 mm ⌀ und 4 mm Tiefe. Als Spektrograph dient ein Autokollimationsspektrograph von Bausch & Lomb. Die Auswertung erfolgt in üblicher Weise über Eichkurven, wobei in einigen Fällen eine Korrektur wegen der unterschiedlichen Zusammensetzung der Proben notwendig ist.

[1] Ann. Chimica **49**, 306—309 (1959). Univ. Bologna (Italien). J. van Calker

Für die komplexometrische Titration geringer Mengen Calcium in Tonen und Böden empfehlen J. S. Bullock und R. H. Maier[1] einen Mischindicator aus Eriochromblau S. E. und Naphtholgrün B. Bei Gegenwart von Kaliumcyanid stören nur Strontium und Magnesium. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung mit 15 ml Methanol, 2 ml 10%iger Kalilauge, 200 mg KCN, 6 Tr. einer 0,1%igen Lösung von Naphtholgrün B in 25%igem Methanol und 6 Tr. einer ebenfalls 0,1%igen Lösung von Eriochromblau S. E. in 25%igem Methanol. Nach dem Verdünnen auf etwa 30 ml titriert man mit ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rot nach Blau.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 419—422 (1959). Univ. Tucson, Ariz. (USA).
G. Denk

Zur Bestimmung der wasserlöslichen Aluminiumsalze in Bodenproben empfehlen A. V. Pavlinova und B. I. Bernštein die Titration der bei Zugabe von Kaliumnatriumtartrat freiwerdenden Säure unter Zusatz von $CaCl_2$, um die Hydrolyse des Aluminiumkaliumtartratkomplexes zu unterdrücken. Für 1 Atom Al werden 3 Äquivalente Säure frei. — *Ausführung.* 80 g der Bodenprobe werden mit 200 ml 1 n Kaliumchloridlösung auf der Schüttelmaschine geschüttelt und filtriert. In einem Teil des Filtrates bestimmt man nach Zugabe von 10 ml einer 10%igen Kaliumoxalatlösung die freie Säure durch Titration mit Lauge gegen Phenolrot als Indicator. Einen zweiten Teil des Filtrates versetzt man mit 5 ml 20%iger Kaliumnatriumtartratlösung, welche gegen Phenolphthalein neutralisiert ist und titriert mit 0,05 n Lauge bis zur schwachen Rosafärbung. Dann gibt man zu dieser Lösung soviel einer 40%igen Calciumchloridlösung, daß die Endkonzentration etwa 3% beträgt und titriert tropfenweise bis zur erneuten Rosafärbung. Aus der Differenz der beiden Titrationen läßt sich der Gehalt an löslichem Aluminium in der Bodenprobe berechnen. Da Eisen und Mangan sich ähnlich wie Aluminium verhalten, muß ihr Gehalt getrennt bestimmt und nach Umrechnung auf Aluminium vom gefundenen Wert abgezogen werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 356—357 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Staatl. Univ., Černovic, UdSSR. H. Wunderlich

Bestimmung von calciumchloridlöslichem Bodenphosphat. Die Extraktion von 300 g Boden mit 600 ml 0,01 m Calciumchloridlösung ermöglicht nach H. C. Aslyng[1] eine Bestimmung von 2 µg P/l des Bodenextraktes mit der Molybdänblaumethode, wenn das Molybdänblau in 200 ml des filtrierten Extraktes entwickelt

und in 15 ml Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Untersuchungen von A. Wild[2] zeigen jedoch, daß die gemessenen Phosphatkonzentrationen nicht dem Gleichgewichtswert pflanzenaufnehmbarer Phosphorsäure der Böden unter natürlichen Bedingungen entsprechen.

[1] Yearb. Roy. Vet. Agric. Coll. (Kopenhagen) S. 1—50 (1954). — [2] Z. Pflanzenernahr. Düng. Bodenkunde **84**, 220—224 (1959). C.S.I.R.O., Soils Division, Canberra (Australien). W. Grütz

Bekanntlich ist die *Extraktion der Bodenhuminstoffe* mit starken Alkalien und anschließender Fällung mit Salzsäure problematisch, da z. B. Huminsäurevorstufen durch Natronlauge (0,3 n) und Luftsauerstoff während und nach der Extraktion verändert werden können. Zur Isolation der natürlich vorkommenden gefärbten Huminsäurevorstufen und Abgrenzung dieser von den eigentlichen Huminsäuren hat es sich, wie W. Ziechmann und G. Pawelke[1] berichten, als günstig erwiesen, mehrere Lösungsmittel (Aceton, Äthylalkohol, Dioxan, Dimethylformamid, Formamid, Dimethylsulfoxyd und Pyridin) nacheinander im Soxhlet bei Stickstoffatmosphäre und 30—45° C anzuwenden. Im Schwerefeld der Ultrazentrifuge (180000 *g*) zeigt sich weitgehende Einheitlichkeit der so gewonnenen Huminstofffraktionen. Eine weitere Auftrennung der Stoffe kann für qualitative Untersuchungen durch Papierchromatographie oder durch Papierelektrophorese erfolgen.

[1] Landwirtsch. Forsch. **12**, 17—20 (1959). Agrikulturchem. u. Bodenkundl. Inst., Univ. Göttingen. W. Grütz

Die komplexometrische Bleibestimmung in Bleikonzentraten gegen Xylenolorange oder Methylthymolblau beschreiben A. N. Karolev und M. K. Kojčev[1]. Das Blei wird aus der Lösung als Sulfat gefällt, in Ammoniumacetat- oder Ammoniumacetat-Natriumchlorid (1:3)-Lösung gelöst und titriert. Der Umschlag der Indicatoren erfolgt in acetathaltiger Lösung von Blau über Rosa nach Gelb und ist p_H-abhängig. Ba kann in Mengen bis 1% vorliegen, bei höheren Gehalten als 2% muß eine andere Aufschlußmethode angewendet werden. — *Analysengang.* 0,2 bis 0,5 g Material (Bleikonzentrate, Gesteine u. a.) löst man in 10 ml konz. Salzsäure, erhitzt 5—10 min, gibt 5 ml konz. Salpetersäure dazu und dampft die Hauptmenge der Säure ab. Dann versetzt man mit 10 ml 1:1 verd. Schwefelsäure, dampft bis zum Erscheinen weißer Nebel ein, verdünnt nach Abkühlung mit 60—70 ml Wasser und kocht auf. Innerhalb von 30 min kühlt man ab, filtriert, wäscht mit 2%iger Schwefelsäure eisenfrei und dann noch 2mal mit kaltem dest. Wasser. Den Niederschlag löst man mit 2%iger Ammoniumacetatlösung vom Filter und gibt zum Filtrat 20—25 ml Ammoniumacetat- (oder Acetat-Chlorid-Gemisch-)lösung vom p_H 7,0—7,5 bei Titration gegen Methylthymolblau oder p_H 6,5—7 bei Titration gegen Xylenolorange. Man kocht 10—15 min, filtriert, wäscht 2mal mit heißer 2%iger Ammoniumacetatlösung und titriert das Filtrat in der Kälte mit 0,02 m ÄDTA-Lösung gegen Xylenolorange oder Methylthymolblau bis zum Umschlag nach Gelb bzw. Grüngelb. Die Indicatoren werden im Gemisch mit KNO_3 1:100 verwendet.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 546—547 (1959) [Russisch]. Blei-Zink Werk Kyrdžali (Bulgarien). K. Hertzog

Eine Schnellmethode zur Molybdänbestimmung in Konzentraten geben A. V. Vinogradov und T. I. Evseeva[1] an. Mo wird als Hydroxychinolat in 0,1 n schwefelsaurer Lösung gefällt. Dabei fallen nur W, wenig V und geringe Fe-Mengen mit. Fe wird mit ÄDTA in Lösung gehalten, Wolframhydroxychinolat kann durch Lösen in Oxalsäure abgetrennt werden. Der mittlere Fehler der Bestimmung beträgt ± 0,16%, der absolute Fehler ± 0,09%. — *Analysengang.* Man schließt 0,1 g

Konzentrat mit 6 g Kaliumpyrosulfat bei 650—700° C auf, laugt die Schmelze mit etwa 50 ml heißem Wasser aus, versetzt mit 5 ml 1:1 verd. Schwefelsäure und kocht 1—2 min. Dann filtriert man vom Unlöslichen ab (der Rückstand enthält noch maximal 0,01% Mo), wäscht mit heißer 2%iger Schwefelsäure und dampft Filtrat und Waschwasser auf etwa 50 ml ein. Dazu gibt man 10 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange, versetzt mit 7 ml 1 n Schwefelsäure und verdünnt auf etwa 100 ml. Man kocht auf und fällt Mo mit 10 ml 3%iger Hydroxychinolinlösung in Schwefelsäure, die mit Ammoniak auf p_H 4—5 gebracht worden ist. Man hält noch 1—2 min im Sieden, saugt dann über eine G3- oder G4-Fritte ab, wäscht mit heißem Wasser oxinfrei und trocknet bei 120° bis 140° C. — Bei Gegenwart von größeren Wolframmengen fällt man die Oxinate wie oben mit 10—15 ml Oxinlösung, kocht 1—2 min, läßt absitzen und gibt dann 5—10 ml 10%iger Oxalsäurelösung dazu. Man kocht 2 min und verfährt weiter wie oben. Es lassen sich 10 Bestimmungen in 8 Std ausführen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 550—552 (1959) [Russisch]. H. Nieswand

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Cer in Fluoriden neben Eisen, Titan, Uran, Zirkonium, Kupfer, Molybdän und Chrom messen J. C. White und R. F. Apple[1] die Ultraviolettabsorption des Cer(III)-ions in 7 n Salzsäure bei 253 nm ($\varepsilon = 775$ l/Mol · cm). Die Meßwerte folgen dem Beerschen Gesetz im Konzentrationsbereich von 0—0,4 mg Ce/ml. Sie sind bis zu Gehalten von 7 Mol HCl/l unabhängig von der Säurekonzentration; in schwefelsauren sowie in perchlorathaltigen und in phosphathaltigen Lösungen werden die gleichen Werte wie in salzsauren Lösungen gemessen. Vierwertiges Cer stört erheblich, jedoch liegt in stark salzsauren Lösungen das Redoxgleichgewicht $Ce^{III} \rightleftharpoons Ce^{IV} + e$ soweit auf der Seite des Cer(III)-ions, daß die Störung durch Cer(IV) völlig ausgeschaltet ist. Störende Gehalte von Eisen(III), Titan(IV), Uran(VI), Molybdän(VI), Zirkonium(IV) und Chrom(VI) werden vor der spektralphotometrischen Cerbestimmung durch Extraktion mit einer 0,05 m Lösung von Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan entfernt. Von Kupfer und Molybdän läßt sich das Cer durch eine Ammoniakfällung abtrennen. Große Chromgehalte verursachen positive Abweichungen vom Sollwert, weil das Chrom(VI) in stark salzsaurer Lösung teilweise zum Chrom(III) reduziert und als solches nicht extrahiert wird. Die Streuung der Meßwerte ist mit 1% angegeben; die Übereinstimmung mit anderen Bestimmungsverfahren ist gut. — *Arbeitsvorschrift.* Eine genau abgewogene Probe von 2—5 g des zu untersuchenden Fluoridsalzgemisches wird in einer Platinschale sorgfältig mit 1 g Borsäure vermischt und nach Zusatz von 5 ml konz. Salpetersäure, 20 ml konz. Salzsäure und 25 ml konz. Schwefelsäure bis zum Entweichen dichter Schwefeltrioxydnebel erhitzt; danach verdünnt man mit Wasser zu 500 ml. Ein aliquoter Anteil der Lösung von höchstens 10 ml mit einem Gehalt von 0,5—5 mg Cer wird in einem Zentrifugenglas tropfenweise mit konz. Ammoniaklösung versetzt bis zur vollständigen Fällung des Cerhydroxyds, danach gibt man noch weitere 2 ml Ammoniaklösung hinzu und kühlt ab. Durch 2 min dauerndes Zentrifugieren trennt man den Niederschlag von der Lösung, die man dekantiert, und löst ihn in 10 ml 7 n Salzsäure. Diese Lösung überführt man in einen 25 ml-Meßkolben, füllt sie mit 7 n Salzsäure zur Marke auf, bringt sie in einen 60 ml-Schüttelzylinder und extrahiert mit 5 ml einer 0,05 m Lösung von Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan. Anschließend mißt man die Extinktion der wäßrigen Phase bei 253 nm gegen Wasser und entnimmt den zugehörigen Cergehalt einer Eichkurve. — Die Verff. benutzten für die optischen Messungen ein registrierendes Cary-Spektralphotometer Modell 14.

[1] Talanta (London) **2**, 176—182 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
H. Hartkamp

Die Methode zur Fluoridbestimmung in Calciumphosphat nach G. J. Mulder und E. M. Aarts[1] hat H. van Gogh[2] durch Anwendung einer Wasserdampfdestillation verbessert. — *Arbeitsweise.* Man überschichtet genau 1 g der Probe mit 10 ml Wasser, unterschichtet vorsichtig mit 17 ml konz. Schwefelsäure, mischt nach Schließen der Apparatur, erhitzt auf 150° C und leitet Wasserdampf durch die Lösung bis bei 150—153° C 70 ml Destillat übergegangen sind. Die Mündung des Kondensors taucht in 5 ml Wasser. Das Destillat wird mit 8,5 ml 4 n Salzsäure und 2 ml Reagenslösung (siehe unten) versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Färbung wird nach 15 min mit der einer Lösung von 50 μg Fluorid, 8,5 ml 4 n Salzsäure und 2 ml Reagens, auf 100 ml aufgefüllt, verglichen. — Im Destillat sind weder SO_4^{2-} noch PO_4^{3-}-Ionen nachweisbar. — *Herstellung der Reagenslösung.* Man löst 800 mg $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ mit einigen Tropfen Salpetersäure in 100 ml Wasser (A). 100 mg Natriumalizarinsulfonat werden in 20 ml Wasser gelöst und mit 96%igem Äthanol auf 100 ml aufgefüllt (B). Die immer frisch herzustellende Reagenslösung enthält 5 Vol. A, 5 Vol. B und 90 Vol. Wasser.

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 661 (1957). — [2] Pharmac. Weekbl. **94**, 361—366 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Utrecht (Holland). Klaus Brodersen

Die photocolorimetrische Bestimmung von Niob in Carbidgemischen kann nach R. M. Vejcman[1] ohne Abtrennung von Titan, Tantal und Wolfram vorgenommen werden. Titan wird mit ÄDTA maskiert, Niob wird in saurer Lösung als Phosphormolybdatkomplex bestimmt. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,1 μg/ml, der maximale Fehler 10%. — *Arbeitsweise. Zur Analyse von reinen Niobproben* löst man 0,1 g Material in 20 ml 1:4 verd. Schwefelsäure, gibt 7,5 ml 10%ige Ammoniumphosphatlösung und 1 g feste Borsäure dazu und versetzt mit 10 ml 4%iger ÄDTA-Lösung. Dann fügt man noch 10 ml 10%ige Ammoniummolybdatlösung zu und erwärmt auf 30—35° C. Man füllt auf 200 ml auf, filtriert nach 10 min und versetzt 20 ml des Filtrats mit 20 ml 1:4 verd. Phosphorsäure und 30 ml 1:4 verd. Schwefelsäure. Nach Zugabe von 1 ml 0,1%iger $SnCl_2$-Lösung füllt man mit 1:4 verd. Schwefelsäure auf 100 ml auf und mißt 10 ml der blauen Lösung mit Rotfilter. — *Zur Nb-Bestimmung in Carbidgemischen* löst man 0,1 g der Probe in einem Gemisch aus 20 ml 1:4 verd. Schwefelsäure, 13 ml Wasserstoffperoxyd und 7,5 ml 10%iger Ammoniumphosphatlösung. Man erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel, gibt zur farblosen Lösung 1 g Borsäure, 10 ml 4%ige ÄDTA-Lösung, verdünnt auf etwa 130 ml und gibt noch 10 ml frisch hergestellte 10%ige Ammoniummolybdatlösung dazu. Man erwärmt auf 30—35° C und verfährt weiter wie oben. Bei wolframfreien Proben erfolgt der Phosphatzusatz erst nach dem Lösen.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 552—554 (1959) [Russisch]. Allunions-Wiss. Forschungsinst. f. Hartmetalle. K. Hertzog

Die Summe Aluminium und Titan in Schamotten und Tonen bestimmen E. A. Nečaeva und E. S. Lapidus[1] komplexometrisch. Bei p_H 5 —6,7 stören die Erdalkalimetalle nicht, Eisen wird mit NaF komplex gebunden. Der Fehler beträgt bei normalen Al_2O_3-Gehalten von etwa 35% und TiO_2-Gehalten von 1,5—2% 0,5—0,7%, er kann noch verringert werden, wenn der Titer der ÄDTA-Lösung gegen Standard-Schamotteproben eingestellt wird. Es wird bei der Bestimmung ein ÄDTA-Überschuß mit Zinkacetatlösung gegen Benzidin-$K_3[Fe(CN)_6]$ zurücktitriert. — *Analysengang.* 0,5 g Material schließt man mit Soda auf, löst den Schmelzkuchen in heißem Wasser, gibt 1:2 verd. Salzsäure zur vollständigen Lösung und dann noch 5—10 ml Überschuß dazu. Die Lösung füllt man auf 250 ml auf. Zu 50 ml dieser Lösung gibt man 20 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung, neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylrot und versetzt mit 20 ml Acetatpuffer (1 l 50%ige Natriumacetatlösung und 20 ml Eisessig). Dann kocht man die Lösung 3 min, kühlt auf 20

bis 25° C ab und gibt 1 ml 0,1%iger $K_4[Fe(CN)_6]$-, 1 ml 0,2%iger $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung sowie 1 ml 1%iger Benzidinlösung in Eisessig dazu. Man titriert mit 0,05 m Zinkacetatlösung bis zum Umschlag nach Blau. Danach versetzt man mit 30 ml gesättigter, filtrierter NaF-Lösung, kocht auf und gibt nach Abkühlung nochmals die Indicatorlösung wie oben zu. Nun titriert man wieder mit Zinkacetatlösung wie oben. Die Summe $TiO_2 + Al_2O_3$ errechnet man aus der verbrauchten Menge Zinkacetatlösung der zweiten Titration.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 544–545 (1959) [Russisch]. Metallurg. „Petrovskij"-Werk, Dnepropetrovsk. K. Hertzog

Über die Bestimmung von Chrom im Zement, der davon etwa 1 mg/kg enthält, berichten R. Flatt und P. Cusani[1]. Um das Gesamtchrom zu erhalten, wird die Probe mit Borax aufgeschlossen und mit Kaliumperoxydisulfat bei Gegenwart von Silbernitrat oxydiert. Das gebildete Chromat wird dann colorimetrisch mit Diphenylcarbazid ermittelt. Für die Bestimmung des löslichen Chromats werden verschiedene Auslaugeverfahren mit Wasser angegeben. Die Messung erfolgt dann ebenfalls colorimetrisch. — *Ausführung. Gesamtchrom.* Man glüht 0,5 g der Probe 20–30 min im Platintiegel bei 800–900° C, mischt nach dem Abkühlen mit 5 g $Na_2B_4O_7$, schmelzt 1 Std bei etwa 900° C, legt den erkalteten Tiegel in 250 ml 2 n Schwefelsäure und erwärmt über Nacht auf dem Wasserbad, wobei alles gelöst wird. Die Lösung versetzt man mit 3 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und 0,5 g $K_2S_2O_8$, erwärmt 20–30 min auf dem Wasserbad und bringt die Lösung nach dem Abkühlen mit konz. Ammoniak auf p_H 7–9. Damit sich das ausgeschiedene Eisen- und Aluminiumhydroxyd zusammenballt, erwärmt man auf dem Wasserbad, engt auf 150 ml ein und filtriert dann in einen 250 ml-Meßkolben. Man wäscht mit Wasser, neutralisiert mit 2 n Schwefelsäure, gibt 25 ml Überschuß hinzu und füllt zur Marke auf. Etwa 10 ml der Lösung dienen als Vergleichslösung. Zum Rest gibt man 4 ml einer frisch bereiteten Lösung von Diphenylcarbazid (0,25 g in 50 ml Aceton gelöst, mit Wasser auf 100 ml verdünnt), colorimetriert nach 10 bis 15 min gegen die Vergleichslösung und errechnet den Chromgehalt in der gesamten Lösung (254 ml!). — *Lösliches Chromat.* Man schlämmt 15–20 g der Probe mit 250 ml Wasser auf, verdünnt im Meßkolben auf 500 ml, schüttelt 20 min und bestimmt nach dem Absitzen oder Filtrieren in einem aliquoten Teil das Chromat mit Diphenylcarbazid. — Man kann auch zu 50 g der Probe mit einer Pipette 30 ml Wasser geben, durchrühren, 10 min stehen lassen, in einem Porzellantrichter mit Blaubandfilter absaugen und ohne auszuwaschen im Filtrat das Chromat bestimmen. — Nach einer weiteren Methode, die am stärksten empfohlen wird, gibt man 20–30 g Zement direkt auf das Filter und läßt 25 ml Wasser unter Vakuum tropfenweise hindurchsaugen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 181–186 (1959). Univ. Lausanne (Schweiz). G. Denk

Katalysatoren. A. J. Lincoln und E. N. Davis[1] haben eine röntgenspektrometrische Methode zur *Platinbestimmung in Tonerdekatalysatoren* ausgearbeitet und empfehlen folgende *Arbeitsweise*: Die Proben werden gemörsert (170 mesh), bei 800° C 2 Std in dampfgesättigter Atmosphäre geglüht, anschließend 1 Std bei 120° C getrocknet und so in den Probenhalter eines Norelco-Spektrometers eingestrichen, daß eine glatte ebene Oberfläche entsteht. Es wurde mit einer Molybdän- und einer Wolframröhre jeweils mit 60 kV und 50 Milliamp. gearbeitet. Die von einem Lithiumfluoridkristall zerlegte Strahlung wird mit einem Geigerzähler gemessen. Bei Verwendung der Molybdänröhre wird die Platin Lβ-Linie ausgemessen und eine Untergrundkorrektur gemacht. Die Intensität dieser Linie wird auf die

Intensität der Platin Lβ-Linie eines Aluminiumklötzchens (99% Al, 1% Pt) bezogen, das vor und nach jeder Probe aufgenommen wird. Bei Verwendung der Wolframröhre wird die Intensität der Platin Lα-Linie gemessen und täglich eine Eichkurve aufgestellt. Die Bestimmungen sind im Bereich von 0,55—0,65% Platin durchgeführt worden. Die Reproduzierbarkeit liegt bei ungefähr 0,5% relativ.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1317—1320 (1959). Engelhard Ind., Inc. Newark, N. J., und Sinclair Res. Labs. Inc. Harvey, Ill. (USA). F. Rosendahl

Zur Bestimmung von NaOH, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ in Gemischen empfiehlt S. K. Čirkov[1] die Anwendung der von ihm beschriebenen Methode der „nichtkompensierten elektrometrischen Titration[2]". Als Indicatorelektrode dient eine Wolframelektrode und als Bezugselektrode eine Kupfersulfatelektrode. Die Elektroden sind über einen Widerstand von 5000 Ω kurz geschlossen. Titriert wird mit 0,1 n Salzsäure in einem Lösungsvolumen von 50 ml. Die Äquivalenzpunkte für die einzelnen Komponenten der Gemische werden in den erhaltenen Titrationskurven graphisch als Schnittpunkte der Tangenten bestimmt (im Gegensatz zur Potentiometrie, wo die Äquivalenzpunkte den Wendepunkten der Kurven entsprechen!). Die Fehlerbreite der erhaltenen Ergebnisse wird mit 0,5—1% angegeben.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 370—372 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Gorki-Univ., Sverdlovsk, UdSSR. — [2] Čirkov, S. K.: Zavodskaja Laborat. **22**, 896, 1041 (1956); vgl. diese Z. **157**, 132 (1957). H. Wunderlich

Sulfatbestimmung in Natriumsulfat. J. L. Voth[1] berichtet über die Frage, wieweit Natrium bei der Sulfatbestimmung in Natriumsulfat durch Ausfällen mit Bariumchloridlösung in Bariumsulfat okkludiert wird. Zu diesem Zweck wird einer Natriumsulfatlösung vor der Fällung des Sulfats mit Bariumchlorid Natriumchlorid zugegeben, in dem Filtrat wird dann spektrographisch Na bestimmt. Es zeigt sich, im Gegensatz zu älteren Untersuchungen, daß der mitausgefällte Na-Anteil gering ist. Für die quantitative spektrographische Na-Bestimmung wurde nach dem Graphitpulververfahren mit Lithiumsulfat und Aluminiumsulfat als spektrochemischem Puffer gearbeitet. Analysenlinienpaar ist Na 3303,0/Ba 2702,6. Die Auswertung erfolgt mit synthetisierten Testproben nach dem üblichen Verfahren über Eichkurven. Die Anregung erfolgt aus der Anode im Gleichstrombogen bei 140 V Treibspannung und 12 Amp.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1094—1095 (1959). Univ. Davis., Calif. (USA).
J. van Calker

Zur Bestimmung des Peroxyd- und Superoxydsauerstoffs in Alkali- und Erdalkalisuperoxyden haben I. I. Volnov und E. I. Latyševa[1] das Verfahren von E. Seyb und J. Kleinberg[2] vereinfacht. Die Superoxyde hydrolysieren in Wasser nach $2Me^{I}O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Me^{I}OH + H_2O_2 + O_2$. Der entstandene Sauerstoff und CO_2 (aus Carbonatverunreinigungen) werden nach Seyb und Kleinberg[2] gasvolumetrisch bestimmt, während in einem aliquoten Teil der essigsauren Lösung nach Abpuffern mit Diäthylphthalat, Verdünnen auf 250 ml und Ansäuern mit 1:4 verd. Phosphorsäure das entstandene H_2O_2 mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert wird. Da die Peroxyde bei der Hydrolyse keinen freien Sauerstoff geben ($Me_2O_2 + 2H_2O = 2MeOH + H_2O_2$), kann aus den erhaltenen Ergebnissen der Gehalt an Peroxyd und Superoxyd errechnet werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 242—243 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) N. S. Kurnakov-Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. — [2] Analyt. Chemistry **23**, 115 (1951); vgl. diese Z. **136**, 39 (1952). K. Hertzog

Chelatometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Salz. H. Gómez-Velasco und J. M. Rafols-Rovira[1] bestimmen Ca und Mg nebeneinander in Salzen chelatometrisch nach folgender *Vorschrift:* 50 g Salz löst man in Wasser, filtriert, bestimmt den unlöslichen Rückstand und füllt das Filtrat auf 500 ml auf. — *Calciumbestimmung.* Zu 50 ml dieser Lösung gibt man 1 ml 10%ige Natronlauge und 0,1 g Murexid (1:100 mit NaCl gemischt), worauf eine rote Färbung eintritt. Dann wird mit einer 0,10 m ÄDTA-Lösung bis zum blau-violetten Farbumschlag titriert. — Zur *Mg-Bestimmung* nimmt man 50 ml derselben Lösung, gibt 5 ml einer Pufferlösung aus 54 g NH_4Cl und 350 ml konz. Ammoniak in 1 l und die für Ca benötigte Menge an ÄDTA-Lösung zu. Man erwärmt auf 45° C, gibt 10 Tr. Indicatorlösung aus 0,4 g Eriochromschwarz T in 100 ml absol. Äthylalkohol zu und titriert weiter mit ÄDTA-Lösung bis eine tiefblaue Färbung eintritt. Mg wird aus der Differenz berechnet.

[1] Inform. Quim. anal. **13**, 68—73 (1959). Aprovechamientos Salineros. S.A., Barcelona (Spanien). Irmgard Pfitzer

Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Silber in photographischen Emulsionen, Filmen und Papieren gibt E. E. Gansel[1] an. Das Material wird einer nassen Oxydation in Schwefel-Salpetersäure unterworfen und das Silbersulfat direkt potentiometrisch titriert. Trennungen sind nicht erforderlich, alle Operationen werden in einem Gefäß ausgeführt. — *Arbeitsvorschrift. Makrobestimmung.* Aus dem photographischen Papier schneidet man eine Fläche von 1 dm^2 aus und in kleine Stücke. Diese legt man in ein 250 ml-Becherglas und versetzt mit 10 ml konz. Schwefelsäure sowie 2 ml konz. Salpetersäure. Man läßt 5—10 min bei mäßiger Wärme auf einer Heizplatte reagieren, gibt dann noch 4—6mal wenig (0,5 ml) konz. Salpetersäure zu. Rühren ist unnötig. Nach vollständiger Zersetzung soll ein bräunlichweißer Niederschlag und eine klare, gelbliche Lösung vorliegen. Jetzt erhitzt man zum Sieden, bis weiße Dämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig mit 80—85 ml 6 n Natronlauge neutralisiert, bis mit p_H-Papier gerade noch leicht saure Reaktion festgestellt wird. Man kühlt wiederum ab und titriert potentiometrisch (Beckman-Potentiometer, Modell G) mit Kaliumbromidlösung. Die Maßlösung soll so eingestellt werden (0,001 n bis 0,05 n), daß etwa 6—10 ml verbraucht werden. Die Lösung wird während der Titration magnetisch gerührt. — *Mikrobestimmung.* 2 cm^2 des photographischen Films schneidet man in 5×5 mm große Stückchen, versetzt diese in einem 30 ml-Kjeldahl-Kolben mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure und 6—8 Tr. konz. Salpetersäure, setzt auf die Heizplatte und läßt 30—90 min reagieren. 6—8mal wird dabei noch 1 Tr. Salpetersäure nachgegeben. Danach erhitzt man zum Rauchen. Die klare Lösung wird direkt im Zersetzungskolben nach Volhard titriert oder unter Nachspülen mit mehreren 5 ml-Anteilen Wasser in ein 50 ml-Becherglas überführt, wo man mit 0,001 bis 0,005 n Kaliumbromidlösung potentiometrisch titriert. — Die Ergebnisse sind, wie die angeführten Analysenwerte zeigen, befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1366—1368 (1959). Ansco Res. Dep., Binghamton, N.Y. (USA). Margot Zimmermann

Eine einfache Methode zur Bestimmung von Silber in Gegenwart von Halogenionen teilen D. G. Bush, C. W. Zuehlke und A. E. Ballard[1] mit. Das Silber wird als Thiosulfatkomplex in alkalischer Lösung potentiometrisch *mit Thioacetamidlösung titriert.* Indicatorelektrode ist eine Silbersulfidelektrode, als Bezugselektrode dient die gesätt. Kalomelelektrode. Das Verfahren wird speziell zur *Bestimmung von Silber in photographischen Emulsionen* empfohlen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1%. — *Ausführung.* Zur *Herstellung einer Silbersulfidelektrode* reibt man eine Silberelektrode mit einem Putztuch ab, wäscht sie in dest. Wasser und steckt sie 3 min

in eine 20%ige Natriumsulfidlösung. — *Flüssige photographische Emulsionen.* Eine Probe mit wenigstens 5 mg Silber versetzt man mit 10 ml 24%iger Natriumthiosulfatlösung, gibt 5 ml 0,4%ige Gelatinelösung (mit 0,5 g Thymol/l) und 25 ml ÄDTA-Lösung (80 g NaOH + 4 g ÄDTE/l) hinzu und titriert mit 0,001 n Thioacetamidlösung (siehe unten). Für Proben, die weniger Silber enthalten (0,5 bis 5 mg), verwendet man nur 1 ml Thiosulfatlösung und 1 ml Gelatinelösung und titriert mit 0,001 n Thioacetamidlösung. — *Photographische Schichten.* Man schneidet eine Fläche aus, die 5 mg oder mehr Silber enthält, schüttelt mit 10 ml Thiosulfatlösung, bis alle Silberhalogene gelöst sind und verfährt weiter wie oben. — Die Bestimmung in *Fixierbädern* wird ohne Zusatz von Thiosulfatlösung ebenso ausgeführt. — *Pufferlösung, p_H 5.* Man mischt 0,1 m Kaliumhydrogenphthalatlösung und 0,05 m Trinatriumphosphatlösung im Verhältnis 50:24 und fügt 0,5 g gepulvertes Thymol/l zu. — *Thioacetamidlösung.* Eine Stammlösung von 7,6 g in 1 l Pufferlösung verdünnt man zum Gebrauch mit derselben Pufferlösung auf die gewünschte Normalität. — Es stören alle Metalle, die unlösliche Sulfide bilden. Durch Verwendung von ÄDTA als Markierungsmittel wird diese Störung bei den meisten Metallen beseitigt. Nicht ausgeschaltet werden Hg und Fe^{2+}. Quecksilber bildet ein unlösliches Sulfid und das 2wertige Eisen reduziert Silberionen zum Metall. Cyanid darf nur in kleinen Mengen anwesend sein. Oxydationsmittel wie Permanganat, Chromat und Jod müssen vorher reduziert werden. Bei Anwesenheit von Hexacyanoferrat(III) werden zu niedrige Werte gefunden. — Dieselbe Methode (ohne Thiosulfat) kann auch zur Bestimmung von Quecksilber verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1368—1371 (1959). Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y. (USA). MARGOT ZIMMERMANN

Die Bestimmung von Mikromengen Bor in Lösungen von Uranylchlorid und -nitrat führen E. BOVALINI, L. PUCINI und M. L. CONTI[1] durch *Fällung als komplexes Bariumtartratoborat* in ammoniakalischer Lösung bei p_H 8,8 aus. Uran wird als Hydroxylaminkomplex in Lösung gehalten. Für 5 mg U müssen 0,05 g Hydroxylammoniumchlorid/ml, für 50 mg U, 0,08 mg/ml zugegeben werden. Der Niederschlag bleibt 2 Std bei 0° C stehen, wird dann zentrifugiert, 3mal mit 1 ml Waschflüssigkeit gewaschen und anschließend in 5 ml 1 n Salzsäure gelöst. In der Lösung wird Barium flammenphotometrisch bestimmt und daraus der Gehalt an Bor berechnet. 5 µg B lassen sich in 5—50 mg U mit einer Genauigkeit von 3% ermitteln. — Die Darstellung der Reagentien wurde in der vorhergehenden Mitteilung[2] beschrieben.

[1] Ann. Chimica **49**, 1051—1058 (1959). C.A.M.E.N. Livorno (Italien). — [2] BOVALINI, E., L. PUCINI u. A. LO MORO: Ann. Chimica **49**, 1046 (1959); vgl. diese Z. **174**, 142 (1960). G. DENK

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Als Übungsaufgaben aus der pharmazeutischen Analyse für das allgemeinchemische Praktikum beschreiben O. BAINE und ST. HICKS[1] die qualitative und quantitative Untersuchung von Tabletten, die *Aspirin, p-Aminosalicylsäure, Ascorbinsäure, Chinidinsulfat, Sulfathiazol, Thiaminhydrochlorid und Phenobarbital* enthalten können. Zum Nachweis dienen einfache Farbreaktionen, gegebenenfalls das Auftreten von Fluorescenz; die Bestimmung erfolgt durch Titration mit Lauge.

[1] J. chem. Educat. **36**, 388—389 (1959). Southern Methodist Univ. Dallas, Texas (USA). A. KURTENACKER

Über die komplexometrische Bestimmung pharmazeutisch verwendeter Calciumsalze berichtet H. Lehmann[1]. An Stelle von Murexid wird die Verwendung eines Mischindicators von Eriochromblau SE und Naphtholgrün im Verhältnis 1 + 1, vorgeschlagen. Man erhält einen gut erkennbaren Umschlag von Weinrot nach Blau. Der Mischindicator kann in 0,2%iger, wäßriger Lösung angewandt werden. Besser ist die Verwendung von Indicatortabletten, die durch Verreiben von 50 mg Eriochromblau + 50 mg Naphtholgrün B mit 10 g Kaliumbromid und anschließendes Pressen zu Tabletten von 100—150 mg gewonnen werden. Folgende Salze wurden untersucht (in Klammern die Einwaage zur Bestimmung): Calc. carbonic. (150 mg), Calc. gluconic. (500 mg), Calc. lactic. (500 mg) Calc. glycerinophosphoric. (350 mg), Calc. panthothenic. (500 mg), Calciumchlorid (200 mg), Calciumbromid (400 mg), Calciumhydroxyd (150 mg), Calciummandelat (500 mg), Calciumsaccharat (500 mg) und Kalkwasser (50 ml). — *Ausführung.* Die oben angegebene Menge des Calciumsalzes wird in etwa 50 ml Wasser gelöst. Schwerlösliche Calciumsalze werden in 50 ml Wasser suspendiert und bis zur vollständigen Lösung tropfenweise mit 2 n Salzsäure versetzt. Gegen Lackmuspapier wird mit Kalilauge neutralisiert. Die Lösungen werden mit 10—15 Tr. Indicatorlösung oder 1 Indicatortablette versetzt. Nach völliger Lösung des Indicators werden 5 ml 2 n Kalilauge zugesetzt, und es wird sofort mit 0,1 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag nach Reinblau titriert. Beleganalysen zeigen reproduzierbare Ergebnisse und eine geringere Streuung als bei der Anwendung von Murexid als Indicator.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 414—416 (1959). Pharmaz. Inst. Univ. Freiburg/Breisgau. H. Zimmer

Farbige Bestandteile in Extrakten von Hibiscus sabdariffa L. wiesen M. Miletti, F. Dore und S. Palmieri[1] papierchromatographisch nach. Zur Untersuchung extrahiert man 500 g der fein zerkleinerten Droge wiederholt mit siedendem Wasser. Der von der sirupösen, kastanienbraun gefärbten Flüssigkeit abgetrennte Rückstand wird nach Trocknung mit Methanol extrahiert. Der nunmehr erhaltene Rückstand wird nach dem Trocknen 3 Std mit Pyridin unter Rückfluß gekocht. Die drei Auszüge enthalten neben den farbigen Substanzen noch andere Inhaltsstoffe, die durch Zugabe von Wasser, Äther, Petroläther oder Butanol ausgefällt oder abgetrennt werden. Die angereicherten Farbstofflösungen verwendet man zur Chromatographie auf Whatman-Papier Nr. 1 in absteigender Richtung: a) 70 ml Eisessig verdünnt man mit 30 ml Wasser, p_H 0,7. Bei 15° C erreicht man eine Laufstrecke von 30 cm binnen 13 Std, bei 22° C nach 10 Std. — b) gesättigte Lösung von Phenol in Wasser, p_H 3,6. Die Laufzeit beträgt für 30 cm 18 Std bei 15° C. Die Papierstreifen trocknet man im Warmluftstrom. Die von den Farbstoffen herrührenden Flecken fluorescieren im filtrierten UV oder zeigen charakteristische Färbungen nach Bedampfen mit Ammoniak bzw. nach dem Besprühen mit einer 5%igen wäßrig-alkoholischen Lösung von Eisen(III)-ammoniumsulfat, anschließend an das Bedampfen mit Ammoniak. Die R_f-Werte, aus wenigstens 60 Einzelbestimmungen gemittelt, sind nachstehend für die beiden Phasen (a und b) nebst den Färbungen im filtrierten UV, nach Bedampfung mit Ammoniak und Besprühen mit Eisen(III)-ammoniumsulfat nach NH_3-Bedampfung (in dieser Reihenfolge) angeführt: *Hibiscin:* a) 0,00; stark violett; —; —; b) 0,22; —; braun; braun. *Myricetin?:* a) 0,25; gelb; —; —; b) entfällt. *Gossipetin:* a) 0,35; leuchtend gelb; —; —; b) 0,08; gelb; rotviolett; —. *Quercetin:* a) 0,34; leuchtend gelb; gelb; —; b) 0,43; orange; orange; gelb. *Gossipetrin:* a) 0,48; gelb. —; —; b) 0,39; gelb; rotviolett; gelb. *Verbindung C1:* a) 0,58; himmelblau; violettorange; rotviolett; b) entfällt. *Hibiscetin:* a) 0,66; blau; gelb; blauviolett; b) 0,48; blauviolett; violett, violett. *Sabdaretin:* a) 0,72; himmelblau; gelb; gelb; b) 0,56; himmelblau; gelb; schieferfarben. *Hibiscetrin:* a) 0,76;

blau; gelb; —; b) entfällt. *Sabdaretrin*. a) 0,81; grünlichgelb; gelb; —; b) entfällt. — Charakteristisch ist noch die Form der Flecken. In der a-Phase bilden sie sich rundlich aus, in der b-Phase nehmen sie Pfeilkopf-Form (∧-Form) an.

[1] Ann. Chimica **492**, 655—66 (1959). Univ. Cagliari (Italien). H. Freytag

Über den Nachweis von Ascorbinsäure in Extrakten von Hibiscus sabdariffa L. arbeitete M. Milletti[1]. Zur *Ausführung der Papierchromatographie* wurde die übliche Arbeitstechnik (absteigend) benutzt. Das Whatman-Papier Nr. 1 hatte einen mittleren Feuchtigkeitsgehalt von 5,27%. Die bewegliche Phase bestand aus 40 ml Butanol, 10 ml Essigsäure und 25 ml Wasser. Sie wurde alle 72 Std erneuert. Die Laufzeit betrug 18 Std bei 15° C und 13 Std bei 22° C. Die Startflecken wurden im kalten Luftstrom getrocknet. Zum Sichtbarmachen der Tüpfel dienten ammoniakalische Silbernitrat- und 2,6-Dichlorphenol-indophenollösungen nach L. W. Mapson[2] sowie die Nitrobrucinlösung nach B. Tegethoff[3]. Auch das Erhitzen der Chromatogramme nach M. Milletti[4], wodurch die Flecken im filtrierten UV fluorescierend werden, erwies sich als nützlich. Untersucht wurden sowohl reine 1,5%ige Ascorbinsäurelösungen, als auch *Citronensaft* zum Vergleich sowie konzentrierte Lösungen von Eibisch-Extrakten und *Infuse*. Von der Ascorbinsäurelösung wurden zum Chromatographieren 15—30 μg entsprechende Mengen aufgetragen. Vom frischbereiteten und filtrierten Citronensaft genügten 0,04 ml bzw. 0,025 ml. 100 g Hibiscusdroge wurden fein zermahlen und 48 Std lang mit 400 ml Wasser maceriert. Durch Auspressen des Rückstandes und Filtrieren wurden 250 ml einer klaren, stark rot gefärbten Flüssigkeit gewonnen, die bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und dann in 50 ml gelöst wurde. Von dieser Lösung wurden 0,02 ml mit etwa 20 μg Ascorbinsäure chromatographiert. — Die Infuse wurden aus 10 g Droge durch 30 min lange Behandlung mit 50 ml Wasser von 40° C hergestellt. Zur Untersuchung kamen 0,025 ml filtrierte Flüssigkeit. Dem Vergleichsinfus wurden 0,80 g Vitamin C zugefügt und vom Filtrat 0,01 ml chromatographiert. Der R_f-Wert der Ascorbinsäure in reiner Lösung beträgt 0,45. Bei Citronensaft ergab er den Wert 0,44. Der Infus einer alten Droge enthält keine nachweisbare Menge Ascorbinsäure mehr. Ihr zugesetztes Vitamin C war entsprechend $R_f = 0{,}41$ feststellbar. Der Ascorbinsäure-R_f-Wert einer kürzlich geernteten Droge betrug 0,44, bei Zusatz der reinen Substanz 0,40. Die Chromatogramme zeigen charakteristische Fleckenbildungen je nach Extrakt und Infus.

[1] Ann. Chimica **49**, 224—232 (1959). Univ. Cagliari (Italien). — [2] Nature (London) **164**, 479 (1949). — [3] Z. Naturforschg. **8b**, 374 (1953); vgl. diese Z. **143**, 382 (1954). — [4] Sperim. Sez. chim. biol. **6**, 72 (1955). H. Freytag

Zur Gehaltsbestimmung von Glutarsäureimid-Abkömmlingen wie *Doriden*, *Bemegrid* und *Aturban*, geben E. Szabolcs und G. Vastagh[1] einige Verfahren an, die sich an die Bestimmungsmethoden für Barbiturate[2] anlehnen. — *α-Phenyl-α-äthylglutarimid* (Doriden, Gluthetimid, Noxyron) bildet in alkalischer Lösung ein Halbamid, das zu einem Ammoniumsalz hydrolysiert und schließlich ein Alkalisalz bildet. Bei der Titration wird der Ammoniakeinfluß durch Verwendung von Methylrot ausgeschaltet. — *Arbeitsweise*. Tabletten (0,1—0,12 g) werden mit insgesamt 20 ml Äther in 5—6 Anteilen von Gleitmitteln befreit. Der ätherische Rückstand wird in 10 ml Alkohol, der gegen Phenolphthalein neutralisiert ist, gelöst. Nach Zugabe von 10,00 ml 0,1 n Natronlauge erhält man das Gemisch 5 min am Rückflußkühler im Sieden. Nach Erkalten am Kühler, kühlt man weiter unter der Wasserleitung ab und titriert mit 0,1 n Salzsäure auf farblos, gibt 2 Tr. Methylrotlösung zu und titriert weiter auf die Übergangsfarbe des Methylrot zurück. Von dem gesamten Säureverbrauch wird der Rest an 0,1 n Natronlauge berechnet, von der 1 ml

0,02172 g α-Phenyl-α-äthylglutarimid entspricht. — Das *β-Methyl-β-äthylglutarimid* (Bemegrid, Megimid) läßt sich nur schwer verseifen, so daß hier die argentometrische Titration angewandt wird. *Arbeitsweise.* 0,07—0,10 g entsprechende Substanzmengen werden in 1 ml 5%iger Natronlauge gelöst, mit 20 ml Wasser verdünnt und mit 0,1 n Silbernitratlösung titriert. Der entstehende Niederschlag löst sich anfangs schnell, gegen Ende langsamer. Dann gibt man tropfenweise die Titrierlösung zu. Am Endpunkt bleibt die gelbe Farbe der Lösung mindestens 10—15 sec bestehen. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 0,031103 g β-Methyl-β-äthylglutarimid, d. h. das Äquivalentgewicht ist das Doppelte des Molekulargewichtes. — Bei dem *α-Phenyl-α-(diäthylaminoäthyl)-glutarimid* (Aturban) gibt es zwei Bestimmungsmöglichkeiten, je nachdem ob es als Base oder als Chlorhydrat vorliegt. *Arbeitsweise.* Die Base wird argentometrisch titriert, indem man 0,05—0,08 g in 10 ml Alkohol unter Anwärmen löst, abkühlt, mit 10 ml Wasser und mit 0,5 ml 10%iger Natronlauge versetzt. Dann titriert man langsam mit 0,1 n Silbernitratlösung bis die entstehende Braunfärbung nicht mehr verschwindet, sondern 10—15 sec bestehen bleibt. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 0,05764 g Aturban, d. h. 1 Äquiv. Silber entspricht 2 Molekülen Aturban. — Für die Bestimmung des salzsauren Salzes werden 0,05—0,08 g in 10 ml Wasser gelöst, mit 10 ml 0,1 n Natronlauge versetzt und am Rückflußkühler 5 min im Sieden erhalten. Nach Erkalten am Kühler titriert man mit Methylrot als Indicator mit 0,1 n Salzsäure auf Rötlichorange zurück. 1 ml 0,1 n Salzsäure entspricht 0,03246 g des Chlorhydrates.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **98**, 410—417 (1959). Staatl. Inst. Hyg., Budapest (Ungarn). — [2] Vastagh, G., u. E. Szabolcs: Arzneimittelforsch. **8**, 355 (1958); vgl. diese Z. **166**, 448 (1959). B. Rossmann

Eine mikrochemische Nachweisreaktion für Barbiturate (Bt) hat H. M. Romijn[1] gefunden. — *Verfahren.* Man mischt auf einem Objektträger 1—2 mg des Bt mit der gleichen Menge Kobaltacetat, gibt 1 Tr. 10%iges Ammoniak auf das Gemisch und erwärmt vorsichtig, ohne die Flüssigkeit zu verdampfen. Es erfolgt die bekannte Reaktion von Parri unter Entstehung einer violetten Farbstofflösung. Beim Abkühlen der Lösung entstehen mit *Methylphenobarbital* charakteristische rötliche parallelogrammförmige Kristalle mit abgestumpften Ecken. Nach gleicher Behandlung bilden sich beim Abkühlen und Kratzen aus *Butobarbital* Prismen in Bündeln und Sternen, aus *Phenobarbital* Tröpfchen, die nach kurzer Zeit Sphaerolithen bilden und aus *Isobutyläthylbarbital* Prismen. Bereits ohne Erwärmen entstehen aus *Allylbarbital* kurze Parallelepipede und gekerbte Prismen, aus *Aprobarbital* Kuben und dicke rautenförmige Kristalle, aus *Barbital* Prismen mit schiefen Einkerbungen und aus *Propylbarbital* rosettenförmig kristallisierte Prismen. Andere Bt bilden bei der gleichen Reaktion nur Tröpfchen.

[1] Pharm. Weekbl. **94**, 102—103 (1959) [Holländisch]. K. Söllner

Zur polarographischen Bestimmung von N-(5-Nitro-2-furfuryliden)-1-aminohydantoin (Furandantin Boehringer, F[1]) gibt J. Blažek[2] folgende neu überprüfte *Arbeitsweise* an. Zur Aufstellung der Eichkurve löst man in einem Meßkolben 100 mg F in 100 ml 0,1 n Natriumcarbonatlösung, pipettiert hiervon 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 ml in 4 Zylinder mit Schliffstopfen, füllt mit 0,1 n Natriumcarbonatlösung auf je 20 ml auf, entfernt gelösten Sauerstoff durch Einblasen von Stickstoff und polarisiert mit einem Mikropolarograph System „Heyrovský" mit Galvanometerempfindlichkeit $4 \cdot 10^{-9}$ A/mm und Quecksilbertropfelektrode mit einer Tropfdauer von $t = 3$ sec als Kathode und Quecksilber als Anode (Eichkurve im Original). Zur Ermittelung von F in *Tabletten* verreibt man diese fein, schüttelt eine 100 mg F entsprechende Menge des Pulvers mit 100 ml 0,1 n Natriumcarbonatlösung bis zur Lösung des Wirkstoffes und pipettiert nach dem Absetzen je 0,5 ml der klaren

Lösung in 2 Zylinder (*A* und *B*). *A* versetzt man mit 0,5 ml der Standardlösung, dann füllt man *A* und *B* mit 0,1 n Carbonatlösung auf je 20 ml auf und verfährt wie bei der Aufstellung der Eichkurve.

[1] Blažek, J.: Pharmazie **11**, 777 (1956); vgl. diese Z. **158**, 75 (1957); in dieser Arbeit wurde vom Autor versehentlich Natriumcitrat statt Natriumcarbonat als Puffer angegeben. — [2] Pharmazie **14**, 157 (1959). Staatsanstalt Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). K. Söllner

Zur Bestimmung von Δ1,9- und Δ9,10-Octalin nebeneinander verwenden W. Hückel und O. Fechtig[1] die von D. R. Long und R. W. Neuzil[2] entwickelte Methode, welche auf der UV-Absorption der Jodkomplexe von Olefinen beruht. Das Verfahren konnte ohne weiteres auf Cycloolefine übertragen werden. Die vorliegenden beiden Stoffe lassen sich durch Extinktionsmessung bei 328 und 353 nm mit Hilfe zweier im Original abgeleiteter Gleichungen bestimmen.

[1] Chem. Ber. **92**, 693—699 (1959). Pharmaz.-Chem. Inst., Univ. Tübingen. — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1110 (1955); vgl. diese Z. **150**, 314 (1956). H. Garschagen

Eine empfindliche spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Adrenalin (I) und Noradrenalin (II) haben R. L. Tse und M. J. Oesterling[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man schneidet 2—25 μg I oder II enthaltende Flecken auf Filtrierpapier aus, übergießt sie in einer Stopfenflasche mit 2 ml 1 n Acetatpufferlösung von p_H 5,0, bringt die Gefäße in ein Wasserbad von 30° C und fügt 0,4 ml 0,1 n Jodlösung[2] zu. Nach dem Mischen fügt man für I nach 1 min, für II nach 5 min 0,9 ml 0,05 n Natriumthiosulfatlösung zu und schüttelt, bis die braune Farbe des Jods verschwunden ist. Nun läßt man die verschlossenen Flaschen 18—20 Std bei Raumtemperatur stehen, überführt von ihrem Inhalt in je eine 1 cm-Küvette und bestimmt gegen einen Leeransatz der Reagentien bei 347 nm für I und bei 350 nm für II die UV-Absorption in einem Beckman DU-Spektrophotometer. Man vergleicht die ermittelten Werte mit Standardkurven, die durch sinngemäße Aufarbeitung frisch bereiteter Lösungen von I-bitartrat bzw. II-hydrochlorid in 1 n Acetatpuffer gewonnen wurden.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 307—309 (1959). Woman's Med. College, Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Oesterling, M. J.: Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **24**, 178 (1957). K. Söllner

Eine Methode zur papierchromatographischen Trennung und Identifizierung von L-Noradrenalin (I), L-Adrenalin (II), L-Corbasil (III), Adrenalon (IV), Isopropyladrenalin (V) und anderen Phenyläthylamin-Derivaten haben G. Weidner und F. Weiss[1] ausgearbeitet. — *Verfahren.* Man trägt auf Streifen von Schl. & Sch.-Papier 2043 bm oder besser 2040 bgl je 5—10 μg Substanz entsprechende Mengen der wäßrigen Lösungen (0,005—0,01 ml) mittels einer Blutzuckerpipette auf und läßt an der Luft trocknen. Dann äquilibriert man die Streifen während 12—15 Std mit dem System n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:2) und chromatographiert anschließend innerhalb von 8—9 Std aufsteigend mit dem gleichen Fließmittel bei 15° C. Nunmehr bringt man die der Kammer entnommenen Chromatogramme zum Trocknen für 3—5 min in einen auf 150° C angeheizten Trockenschrank. Die Lokalisierung der Substanzflecken erfolgt durch Bestrahlen der Streifen mit UV-Licht einer Quecksilberdampflampe, wobei verschieden intensive Fluorescenzen unterschiedlicher Farbe zu beobachten sind. Zur Sichtbarmachung der Komponenten besprüht man mit 0,2%iger n-butanolischer Ninhydrinlösung und trocknet bei 100° C. Bei Einhaltung dieser Technik erhält man folgende R_f-Werte, Fluorescenzfarben und Ninhydrinfärbungen: I 0,36—0,37 hellblau, rotviolett, II 0,41—0,42 hellblau, blauviolett, III 0,45—0,46 hellblau, violett,

IV 0,49—0,50 hellblau, braunviolett, V 0,59—0,60 hellblau, violett. Unterwirft man längere Zeit aufbewahrte, mißfarbig gewordene Lösungen der genannten Substanzen der Chromatographie unter den gleichen Bedingungen, so lassen sich gleichzeitig Oxydationsprodukte feststellen, die folgende R_f-Werte und UV-Fluorescenz aufweisen: von II 0,19—0,20 gelb, III 0,21 gelb, IV 0,36 und 0,85 bis 0,86, —, V 0,28—0,30 gelb. Die nunmehr angeführten Phenyläthylamin-Derivate zeigen die folgenden R_f-Werte und Ninhydrinfärbungen: *Novadral* 0,57—0,58 rotviolett, *Pentedrin* 0,59—0,60 violett, *Effortil* 0,65—0,66 blauviolett, *Apoephedrin* 0,67—0,69 violett, *Pedrolon* 0,68 violett, *Pholedrin* 0,70 violett, D,L-*Ephedrin* 0,73—0,74 violett, *Pervitin* 0,79—0,80 violett und *Vasculat* 0,81 blauviolett. Verff. berichten weiterhin über ihre Versuche zur Verwendung gepufferter Papiere zur Trennung der gleichen Substanzen, die jedoch weniger befriedigend ausfielen als bei der Anwendung unbehandelter Papiere, sowie über den papierchromatographischen Nachweis von IV und anderen Brenzcatechinderivaten mit Hilfe ihrer durch Behandlung mit Jod- oder Goldchloridlösungen erzeugten Oxydationsprodukte (Tabellen im Original).

[1] Pharmazie **13**, 395—402 (1958). Humboldt-Univ. Berlin. K. Söllner

Über die Bestimmung von Adrenalon (ω-Methylamino-3,4-dihydroxyacetophenon) als Verunreinigung in 0,1%igen Adrenalinlösungen berichtet G. Weidner[1]. Adrenalon läßt sich neben Adrenalin sowohl durch polarographische Reduktion bei p_H 4,0, wie auch spektrophotometrisch bei 310 nm bestimmen. In einem Diagramm sind die Ergebnisse wiedergegeben, die man erhält, wenn man 1 ml einer 0,1%igen Adrenalinlösung, die 0, 1, 2, 3, 4 und 5% Adrenalon, bezogen auf Adrenalin, enthält, polarographisch reduziert. Die Fehlergrenze beträgt ± 3%. Für die spektrophotometrische Bestimmung stellt man eine Stammlösung her, die 40 mg Adrenalonbase in 1000 ml 0,01 n Salzsäure enthält. Für die Eichkurve stellt man Verdünnungen mit 0,01 n Salzsäure her, die 2—40 μg/ml enthalten und mißt die Extinktion gegen 0,01 n Salzsäure bei 310 nm. Die Kurve ist linear. Die zu prüfende 0,1%ige Adrenalinhydrochloridlösung verdünnt man im Verhältnis 1:4 und ermittelt die Extinktion wie oben. Adrenalon läßt sich mit einer Genauigkeit von ± 2% erfassen.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **312**, 202—205 (1958). Humboldt-Univ., Berlin. E. Müller, Würzburg

Ein potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung von Phenacetin (Ph) in Tabletten schlagen J. G. Baldinus und I. Rothherz[1] vor. — *Arbeitsweise.* Man erhitzt eine feingepulverte, 160—180 mg Ph entsprechende Probe der Tabletten 60—90 min lang unter Rückfluß mit 50 ml 10%iger wäßriger Salzsäure, überführt den Ansatz unter Nachspülen mit 50 ml 10%iger Salzsäure quantitativ in ein 250 ml-Becherglas, gibt 5 g Kaliumbromid zu und titriert die Lösung potentiometrisch mit 0,05 n Natriumnitritlösung, die nach der U.S.P.-Methode gegen Sulfanilamid eingestellt ist, unter Verwendung eines magnetischen Rührers. Zunächst kann man die Nitritlösung in größeren Anteilen zusetzen, bei Annäherung an den Endpunkt fügt man je 0,1 ml zu und mißt das Potential jedesmal genau 1 min nach dem Zusatz der Titrierlösung. Den Umschlagspunkt berechnet man nach I. M. Kolthoff und H. A. Laitinen[2]. Anschließend führt man eine Leertitration durch, deren Wert jedoch zu vernachlässigen ist, wenn nicht ein Teil des Ph während der Lagerung der Tabletten zu p-Phenetidin hydrolysiert wurde. Nach Abzug des Leerwertes entspricht 1 ml 0,05 n Natriumnitritlösung 8,955 mg Phenacetin.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 318—319 (1959). Smith Kline a. Frende Labs., Philadelphia, Pa. (USA). — [2] „p_H and Electro Titrations", 2nd ed., S. 110, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1944. K. Söllner

Über maßanalytische Bestimmungsmethoden für Mandelsäure und ihre pharmazeutisch verwendeten Verbindungen berichtet G. HELMSTAEDTER[1]. — *Cerimetrisches Verfahren. Mandelsäure (I).* Man löst 100 mg I oder die diesem Gewicht entsprechende Menge eines ihrer Salze, genau gewogen, in etwas Wasser und 10 ml 5,5 n Schwefelsäure, versetzt die Lösung mit 25 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung, erhitzt 20 min lang unter öfterem Umschwenken zum schwachen Sieden und titriert nach dem Erkalten langsam mit 0,1 n Ammoniumeisen(II)-sulfatlösung (nach USP XV) gegen Ferroin-Indicator „Merck" bis zum Umschlag von Blaßblau nach Rotorange. Auf gleiche Weise führt man eine Blindtitration mit 25 ml Cersulfatlösung durch. 1 ml Cersulfatlösung entspricht 7,607 mg I bzw. 8,459 mg Ammonium-, 8,706 mg Natrium-, 8,559 mg Calcium- bzw. 8,165 mg Magnesiumsalz der Mandelsäure. — *Hexaminmandelat (II).* Man erhitzt eine 20—40 mg II entsprechende Menge der Lösung mit 10 ml 5,5 n Schwefelsäure und 25 ml Cersulfatlösung 30 min lang unter Rückfluß und titriert nach dem Erkalten wie beschrieben. 1 ml Cersulfatlösung entspricht 2,088 mg II. — *Mandelsäurebenzylester (III).* Man erhitzt etwa 100 mg III mit 10 ml 5,5 n Schwefelsäure 30 min lang unter Rückfluß, gibt 25 ml Cersulfatlösung zu, erhitzt weitere 30 min und titriert nach dem Erkalten wie oben. 1 ml Cersulfatlösung = 6,057 mg III. — *Acidimetrisches Verfahren. I oder II.* 300 mg I oder 500 mg II löst man in 50 ml Wasser und titriert mit Phenolphthalein als Indicator mit 0,1 n Natronlauge. 1 ml 0,1 n Natronlauge = 15,22 mg I bzw. 29,24 mg II. — *Salze von I.* Man läßt eine wäßrige Lösung von 150 mg eines der Salze eine Säule von 50 ml Kationenaustauscher I „Merck" passieren, wäscht mit 100 ml Wasser nach und titriert wie beschrieben. In Wasser unlösliche I-Salze löst man in 5 ml 0,1 n Salzsäure und 20 ml Wasser, titriert nach langsamen Durchlaufen der Austauschersäule und Nachwaschen mit Wasser und zieht von NaOH-Verbrauch die zugesetzte Säure ab. 1 ml 0,1 n Natronlauge = 16,92 mg Ammonium-, 17,41 mg Natrium-, 17,12 mg Calcium- bzw. 16,33 mg Magnesiummandelat. — *III.* Man erhitzt eine Lösung von 250 mg III in 20 ml Äthanol nach Zusatz von 20 ml 0,1 n Natronlauge 1 Std lang unter Rückfluß und titriert mit 0,1 n Salzsäure mit Phenolphthalein als Indicator zurück. Daneben wird eine Blindwertbestimmung ausgeführt. 1 ml 0,1 n Natronlauge = 24,23 mg III. — *Chelatometrische Bestimmung. I.* 100—200 mg Mandelsäure werden in wenig Wasser gelöst, mit 0,5 n Lauge auf p_H 5—6 gebracht und erhitzt. In die heiße Lösung tropft man 10 ml 0,2 m Kupfer(II)-sulfatlösung, engt auf dem Wasserbad ein, gibt 20 ml Waschlösung (mit Kupfermandelat gesätt. Wasser) zu, saugt scharf ab und wäscht nochmals mit 20 ml Waschflüssigkeit. Der Niederschlag wird in 5 ml heißer 4 n Salzsäure und 100 ml kochendem Wasser gelöst, mit 4 ml 4 n Lauge und 10 ml 25%iger Ammoniumacetatlösung gepuffert und nach dem Erkalten mit 0,05 m ÄDTA-Lösung unter Verwendung von 0,1%iger Pyridylazoresorcinnatrium-Lösung als Indicator bis zum Umschlag von Gelbrot nach Grün titriert. Der Niederschlag kann auch cerimetrisch titriert werden. — *Calciummandelat.* 250 mg Ca-I werden in 10 ml 2 n Salzsäure und 10 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung gelöst. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit 10 ml 4 n Natronlauge versetzt und nach Zugabe je einer Spatelspitze Kaliumcyanid und Cal-Red-Indicator (1%ige Verreibung mit Kochsalz) mit 0,05 m ÄDTA-Lösung von Violett auf Hellblau titriert. — *Magnesiummandelat.* 250 mg Mg-I werden in 5 ml 2 n Salzsäure und 10 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung gelöst. Man verdünnt mit Wasser, setzt 10 ml 3 n Ammoniak, 1 Indicator-Puffer-Tablette (Merck) und eine Spatelspitze Kaliumcyanid zu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung von Rot auf Grün. — *II.* Man neutralisiert eine Lösung von 200 mg II in 20 ml Wasser mit 6 ml 0,1 n Natronlauge, versetzt heiß mit 15 ml 0,2 m $HgCl_2$-Lösung und schüttelt leicht. Nach dem Erkalten im Dunkeln filtriert man, wäscht mit fällungsgesättigtem Waschwasser,

löst in 5 ml konz. Salzsäure und 100 ml heißem Wasser, versetzt in der Hitze mit 20 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und nach dem Erkalten mit 5 n Ammoniak bis zum Umschlag einer Indicator-Puffer-Tablette nach Grün, verdünnt auf etwa 400 ml und titriert langsam bis zum Umschlag nach Rostrot. — *III.* 100—200 mg III verseift man mit 2—4 ml 2 n Lauge und 10 ml Äthanol 10 min am Rückfluß, läßt den Alkohol abdampfen und stellt nach Zugabe von 10 ml Wasser mit 2 n und 0,1 n Schwefelsäure auf p_H 5 ein. Die warme Lösung wird mit 10 ml 0,2 n Kupfer(II)-sulfatlösung versetzt und auf dem Wasserbad eingeengt. Der Niederschlag wird wie bei I weiterverarbeitet. — Die Umrechnungsfaktoren entsprechen den bei der acidimetrischen Bestimmung angegebenen.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 589—592 (1959). Roha-Werk, Bremen-Oberneuland. K. Söllner

Antibiotica. *Über die Trennung von Actinomycinen durch Verteilungsverfahren* berichtet K. H. Zepf und H. Berg[1] in einer zusammenfassenden Darstellung, die neben 72 Literaturzitaten zur Aufarbeitung eine Zusammenstellung der bis 1958 erschienenen Arbeiten über Therapieversuche enthält. Einige Verteilungsapparaturen sind beschrieben.

[1] Pharmazie **14**, 396—405 (1959). Dtsch. Akad. Wiss., Berlin (Jena).
Ursula Baumann

Über die maßanalytische Bestimmung von Methadon, Diparcol und Largactil in Form ihrer Reineckate berichten R. Montequi und M. F. Santiso[1]. — *Ausführung. Methadon* (6-Dimethylamino-4,4′-diphenyl-3-heptanon-hydrochlorid). Man löst die Substanz in 5—6 ml Wasser, säuert mit 1 ml verd. Salzsäure an und fällt in der Wärme mit 2—3 ml frisch hergestellter 2%igen Reinecke-Salzlösung. Der Niederschlag tritt sofort auf. Man läßt 1 Std in der Kälte ruhen, filtriert und wäscht mit Eiswasser nach. Man gibt dann das Ganze in einen Erlenmeyer-Kolben, löst mit Alkohol und hydrolysiert wie schon beim Strychnin beschrieben worden ist[2]. Dann gibt man 7,5 ml konz. Salzsäure zu, kühlt gut, rührt mit dem magnetischen Rührer und läßt 0,05 n $KBrO_3$-Lösung zufließen bis die Lösung durch freies Brom gelb wird. Dann fügt man auf einmal 2 ml 10%ige KJ- und 8 ml Stärkelösung zu und titriert mit Thiosulfat. 1 ml Bromatlösung entspricht 0,7206 mg des Chlorhydrats von Methadon. Für Proben mit 0,5—5,0 mg Methadon-HCl ist der Fehler nicht größer als ± 0,05 mg. — *Diparcol* (N-Diäthylaminoäthyl-phenothiazin-hydrochlorid) kann ebenso bestimmt werden. Der Faktor für 0,1 n Lösung beträgt 1,196. Die Oxydation erfolgt mit Bromat hier bei 40—50° C. Auch eine mercurimetrische Bestimmung läßt sich mit dem Reineckat durchführen. Die Fehler liegen aber dann fast eine Zehnerpotenz höher. — *Largactil* [Chlorhydrat des N-(3-Dimethylamino-propyl)-3-chlor-phenothiazins] kann auch gravimetrisch mittels des Reinecke-Salzes bestimmt werden. Volumetrisch wird es wie folgt bestimmt: Die Substanz wird in 15—20 ml Wasser gelöst, mit 1 ml verd. Schwefelsäure angesäuert, auf 70—80° C erwärmt und dann mit einer 2%igen Reinecke-Lösung (3—4 ml) gefällt. Man kühlt, filtriert nach 1—2 Std und wäscht mit eiskaltem Wasser nach. Der Niederschlag wird mit Aceton gelöst und mit 1 ml 0,1 n Natronlauge und Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt. Man erwärmt, engt auf 10 ml ein und hydrolysiert. Zu der abgekühlten Lösung fügt man 5 ml Alkohol und 8 Tr. 0,4%ige, alkoholische Diphenylcarbazidlösung, säuert tropfenweise mit verd. Salpetersäure an und titriert mit 0,02 n Quecksilbernitratlösung (Faktor 1,7767). Bei Gehalten von 4—10 mg erhält man einen maximalen Fehler von ± 0,03 mg.

[1] An. Real. Acad. Farmac. **25**, 7—16 (1959). — [2] Montequi, R., u. M. F. Santiso: Medicamenta IX, Nr. **145**, 87 (1957). Irmgard Pfitzer